

1901.

N. 9.

ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. C. GRAY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDERMAH.

VIERTE FOLGE.

BAND 6. HEFT 1.

DER GANZEN WEIHE 311. BÄNDES 1. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RONTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 38 M.*

(Ausgegeben am 15. August 1901.)

Inhalt.

	Seite
1. W. Seitz. Beiträge zur Kenntnis der Kathodenstrahlen . . .	1
2. K. Tangl. Wirkung der Magnetisirung auf den Dehnungsmodul	34
3. G. Tammann. Ueber Tripelpunkte . . .	35
4. R. Hollmann und G. Tammann. Zwei Zustandsdiagramme	74
5. H. Mosler. Der Temperaturefficient der Susceptibilität einiger Salzlösungen der Eisengruppe, mit besonderer Berücksichtigung des Eisenchlorids . . .	84
6. B. H. Weber. Ueber die durch elektrische Spitzenentladung erzeugten Curven . . .	96
7. A. Winkelmann. Ueber die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium . . .	104
8. P. Schönherr. Zur Kenntnis der Polarisationscapacität des blanken Platins . . .	116
9. E. Warburg. Ueber die Polarisationscapacität des Platins . . .	125
10. L. Holborn und E. Grüneisen. Ueber die Ausdehnung von Porzellan und Glas in hoher Temperatur . . .	136
11. L. Lownds. Ueber das thermomagnetische und thermoelektrische Verhalten des krystallinischen Wismuts . . .	146
12. K. Angström. Ueber die Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure, von der Dichte . . .	163
13. I. Klemenčič. Ueber die Aufbewahrung von Normalmagneten in Eisenbüchsen . . .	174
14. I. Klemenčič. Beiträge zur Kenntnis des Magnetisierungsvorganges I. Ueber Härtungsnachwirkungen . . .	181
15. O. Lummer und E. Pringsheim. Kritisches zur schwarzen Strahlung . . .	192
16. B. Woringer. Ein Schwimmerdoppelventil als einfaches Hilfsmittel im Laboratorium, um Quecksilber zu heben . . .	211
17. Th. Middel. Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. W. Felgentraeger zu meiner Arbeit: „Deformation durch Erwärmung als Ursache für die thermische Veränderung der Empfindlichkeit von Waagen“ . . .	214

Manuscripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Gießen, Nahrungberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.



BAND 6.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION

1895

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 6.

DER GANZEN REIHE 311. BAND.

KURATORIUM:

**F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.**

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

ANALYSE
DE
P. H. Y. S. I. K.

ANALYSE DE LA CHIMIE ORGANIQUE ET INORGANIQUE

PAR M. L. B. S. S. E. R. E.

PAR M. L. B. S. S. E. R. E.

PAR M. L. B. S. S. E. R. E.

PAR M. L. B. S. S. E. R. E.

ANALYSE DE LA CHIMIE ORGANIQUE ET INORGANIQUE
PAR M. L. B. S. S. E. R. E.

PAR M. L. B. S. S. E. R. E.

ANALYSE DE LA CHIMIE ORGANIQUE ET INORGANIQUE

PAR M. L. B. S. S. E. R. E.

PAR M. L. B. S. S. E. R. E.

PAR M. L. B. S. S. E. R. E.

PAR M. L. B. S. S. E. R. E.

PAR M. L. B. S. S. E. R. E.



PAR M. L. B. S. S. E. R. E.

ANALYSE DE LA CHIMIE ORGANIQUE ET INORGANIQUE



da
sie
we
En
W
no

ih
m
al
ec
A

A
Z
zv
E

d

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 6.

**1. Beiträge zur Kenntnis der Kathodenstrahlen;
von W. Seitz.**

Einleitung.

Die verschiedenen Arbeiten, welche in den letzten Jahren das Gebiet der Kathodenstrahlen behandelten, lassen die Ansicht berechtigt erscheinen, dass die Emissionstheorie ein in weitem Maasse der Wirklichkeit entsprechendes Bild der Erscheinungen giebt. Doch sind unsere Kenntnisse über das Wesen der die Strahlen bildenden Teilchen, der Elektronen, noch sehr gering.

Welcher Art z. B. die Wechselwirkung ist zwischen ihnen und den materiellen Atomen oder Moleculen, welche man im Vergleich zu der grossen Geschwindigkeit der Strahlen als ruhend annehmen kann, ob man es mit Reibungskräften oder conservativen Kräften zu thun hat, ob Anziehung oder Abstossung ausgeübt wird, ist bis jetzt völlig unbekannt.

Zur Klärung dieser Frage einiges beizutragen, ist die Aufgabe der folgenden Arbeit.

Für die Erforschung der Wirkung der Materie im festen Zustand auf die bewegten Kathodenstrahlenteilchen stehen zwei Wege offen, die Untersuchung der Reflexion und die der Erscheinungen beim Durchgang durch dünne Membranen.

I. Teil.**Reflexion der Kathodenstrahlen.**

Beobachtet und untersucht wurde die diffuse Reflexion der Kathodenstrahlen an Metallflächen zuerst von Goldstein.¹⁾

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 15. p. 254. 1882.

Es folgten dann Arbeiten von E. Wiedemann, H. Ebert und A. C. Swinton, durch welche die zurückgeworfenen Strahlen sich als ihrem Wesen nach den ursprünglichen gleich ergaben. Quantitativ bestimmte Starke¹⁾ das Reflexionsvermögen von Aluminium, Platin, Russ. Er fand, dass dasselbe mit dem Atomgewichte wächst, konnte aber keine Gesetzmässigkeit, die sich durch eine Formel ausdrücken liesse, nachweisen.

Ich unternahm es nun, diese Messungen auf eine grössere Anzahl von Metallen auszudehnen, wobei ich mich darauf beschränkte, das Verhältnis des Reflexionsvermögens verschiedener Stoffe zu bestimmen, vor allem aber die Abhängigkeit von Incidenz- und Emanationswinkel festzustellen, da ich hieraus Schlüsse auf das Wesen der Reflexion ziehen zu können hoffte.

Nach den Beobachtungen von Kaufmann und anderen werden die Kathodenstrahlen in einem Gase diffus zerstreut; es verhält sich also ein solches ihnen gegenüber wie ein trübes Medium, was ebenfalls ein Beweis für den ungeheuren Grössenunterschied zwischen den Elektrons und den materiellen Moleculen ist. Stellen wir uns nun ein Metall als aus räumlich getrennten Atomen bestehend vor, so werden die Kathodenstrahlenteilchen, falls keine Oberflächenkräfte wirken, in die Zwischenräume eindringen, an den Moleculen anprallen, dabei teilweise absorbirt werden, teilweise werden sie nach verschiedenen Zusammenstössen wieder in den Raum, aus welchem sie gekommen, zurückkehren. Würde sich der Mechanismus der Reflexion auf diese Weise erklären lassen, so könnte darauf das Lommel'sche Gesetz²⁾ der Reflexion des Lichtes an trüben Medien übertragen werden. Es lautet in der vereinfachten Form

$$J = J_0 \frac{\cos i \cos e}{\cos i + \cos e},$$

wobei J die Intensität der in einer bestimmten Richtung reflectirten Strahlen, J_0 die des einfallenden Strahlenbündels,

1) H. Starke, Wied. Ann. 66. p. 49. 1898.

2) E. v. Lommel, Wied. Ann. 36. p. 473. 1889.

i den Incidenz-, e den Emanationswinkel bedeuten. Wie die folgenden Untersuchungen zeigen, ist das Gesetz und daher auch das angedeutete Bild des Reflexionsvorganges absolut nicht anwendbar.

Beschreibung der Apparate.

In der Grundidee schliesst sich meine Versuchsanordnung der von Hrn. Starke beschriebenen an, doch musste die Röhre eine etwas andere Gestalt bekommen, um die Variation von Emanations- und Incidenzwinkel zu ermöglichen.

Die 18 cm lange, 2 cm weite Röhre R enthält in einem Schiffe drehbar die aus Aluminium angefertigte, sehr schwach concave Kathode K , und ist verschlossen durch das Doppel-diaphragma D , das zur Erde abgeleitet ist. Die kreisrunden Oeffnungen von D haben einen Durchmesser von 2 mm. Die aus dem Diaphragma austretenden Strahlen sind nahezu parallel, denn der Durchmesser des von ihnen auf der gegenüber gelegenen Glaswand (wenn der Spiegel S entfernt war) hervorgerufenen Flecks ist nur wenig grösser als die Oeffnung bei D .

An das Rohr R schliesst sich das 14 cm weite kugelförmige Gefäss A . Der durchbohrte Stopfen a trägt an einem Aluminiumstift den $7,3 \times 2,5$ cm grossen Doppelspiegel. Er besteht aus einer Aluminiumplatte, auf welche mittels Nuten die zu untersuchenden planen Bleche aufgeschoben wurden. Letztere hatten eine Dicke von 0,1—1 mm, sodass sicherlich absolut keine Strahlen durch dieselben hindurchdringen konnten.

In den durchbohrten Stopfen b eingekittet ist das Glasrohr G , in welchem sich die Zuleitung zum Auffänger F befindet. Dieser besteht aus einer 1,6 cm weiten Aluminiumdose mit 3 mm weiter Oeffnung. Um ihn vor irgendwelchen elektrischen Wirkungen, mögen diese von den Glaswänden mehrfach reflectirte Kathodenstrahlen sein, oder mögen sie durch die Leitungsfähigkeit des verdünnten Gases hervorgerufen werden, zu schützen, ist das Glasrohr sowie die Dose selbst durch eine ebenfalls aus Aluminium angefertigte Hülle, welche zur Erde abgeleitet ist, umgeben. Mit Firnis überzogene

Glimmerblättchen bilden die Isolation. Die Oeffnung der äusseren Dose bei δ ist, wie die Fig. 1 ergibt, etwas enger als die der inneren. Ausserdem befindet sich an derselben ein 19 mm langes und 5 mm weites Metallröhrchen, das am anderen Ende durch ein äusserst feines Drahtnetz verschlossen ist.

Die Oeffnung δ des Auffängers hat die gleiche Höhe mit dem Diaphragma D und ist auf den Mittelpunkt des Spiegels S

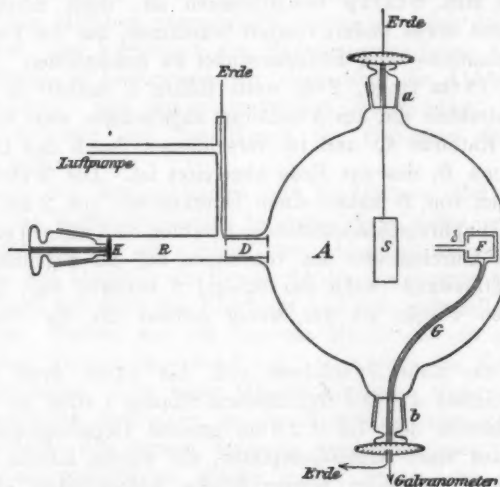


Fig. 1.

gerichtet. Durch Drehung der Stopfen a und b , deren Axen in einer zu der Richtung der von D ausgehenden Strahlen senkrechten Geraden liegen, sind Incidenzwinkel (i) und Emanationswinkel (e) beliebig zu variiren, wie Fig. 2 schematisch demonstriert.

Die Winkel werden an Kreisteilungen, die bei a und b angebracht sind, abgelesen. Durch diese Versuchsanordnung ist erreicht, dass stets nur vom Spiegel reflectirte Strahlen in den Auffänger gelangen können, wenn man e nie grösser als 70° wählt. Falls i nicht 45° übersteigt, umfasst der Oeffnungswinkel W den ganzen bestrahlten Fleck des Spiegels. Da ich

zu weite Schiffe wegen der durch das Fett verursachten Inconstanz des Vacuums vermeiden wollte, so musste der Auffänger stets im Innern des Gefässes erst zusammengesetzt werden.

Die Intensität der in den Auffänger gelangenden Kathodenstrahlen wurde gemessen, indem er mittels des Drahtes *Z* durch ein Galvanometer nach Paschen'scher Construction von der Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-11}$ pro Millimeter Ausschlag zur Erde abgeleitet war. Das Inductorium nebst der den Primärstrom liefernden 5 Accumulatoren befand sich in einem mit

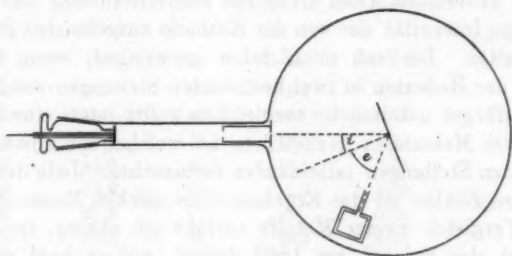


Fig. 2.

der Erde verbundenen Blechkasten, welcher auch den Teil *R* des Entladungsgefässes bis zum Diaphragma *D* umschloss. Auf diese Weise waren elektrostatische Wirkungen auf das Galvanometer und seine Zuleitungen ausgeschlossen. Eine Raps'sche Luftpumpe besorgte die Evacuation.

Eine Schwierigkeit bestand darin, dass bei den meisten Metallen durch Kathodenstrahlen mit der Zeit die Oberfläche verändert wurde. So sank z. B. durch Bestrahlung, welche im ganzen ungefähr 2 Stunden dauerte, das Verhältniss des Reflexionsvermögens von Aluminium und Kupfer von 1,77 auf 1,40. Da ich aber, um einigermaassen constantes Vacuum zu erhalten, stets, ehe ich mit den Messungen beginnen konnte, etwa eine Stunde lang Entladungen durch die Röhre hindurchgehen lassen musste, unter gleichzeitigem Arbeiten der Luftpumpe, so lenkte ich die Strahlen bei *R* durch einen Magneten ba, sodass sie gar nicht aus dem Diaphragma in den Versuchs-

raum austreten konnten. Ausserdem wurde dabei der Spiegel auf $i = 90^\circ$ gestellt.

Beschreibung der Messungen.

Vor dem Einsetzen wurden die Metallflächen selbstverständlich aufs sorgfältigste gereinigt. Doch konnte kein Unterschied gefunden werden, wenn sie einmal geraucht, ein andermal auf Hochglanz polirt waren. Der Spiegel war stets mit der Erde verbunden.

Trotz aller Bemühungen gelang es mir nicht, einen vollständig unveränderlichen Grad der Luftverdünnung und damit constante Intensität der von der Kathode ausgehenden Strahlen zu erhalten. Ich sah mich daher gezwungen, wenn ich die Stärke der Reflexion in zwei bestimmten Stellungen von Spiegel und Auffänger miteinander vergleichen wollte, stets eine längere Reihe von Messungen anzustellen, bei welchen ich abwechselnd die beiden Stellungen miteinander vertauschte. Jede der unten folgenden Zahlen ist das Ergebnis einer solchen Messungsreihe. Beim Vergleich zweier Metalle verfuhr ich analog, indem ich jedesmal den Spiegel um 180° drehte, sodass bald die eine bald die andere Seite von den Strahlen getroffen wurde.

Abhängigkeit der Reflexion von Incidenz- und Emanationswinkel.¹⁾

Um von der nicht ganz zu vermeidenden Unsymmetrie des Apparates möglichst frei zu sein, wurden die Messungen stets in den beiden entsprechenden Stellungen rechts und links von der Richtung des ursprünglichen Strahlenbündels aus gerechnet ausgeführt und das Mittel aus beiden Resultaten gezogen.

1) Als meine Arbeit zum Drucke fertig war, erfuhr ich, dass Hr. Swinton (Proc. Roy. Soc. 64. p. 377—395. 1899) mit einer ähnlichen Versuchsanordnung analoge Messungen bei Platin angestellt hat. Die Abweichungen seiner Resultate von den von mir gefundenen können vielleicht durch die Verschiedenheit der Luftverdünnung bei seinen und meinen Untersuchungen erklärt werden.

Um den Grad der Genauigkeit der Messmethode zu erkennen, seien im Folgenden die auf diese Weise gefundenen Resultate von solchen Versuchsreihen angegeben.

In den folgenden Tabellen bedeutet i den Incidenzwinkel, e den Emanationswinkel, A den Ausschlag, welchen der vom Auffänger durch das Galvanometer zur Erde geleitete Strom hervorbringt. Er ist proportional der Intensität der in den Auffänger gelangenden Kathodenstrahlen. Unter Q steht das Verhältnis der bei den beiden gegebenen Stellungen erhaltenen Ausschläge.

Aluminium.

 $i = 0.$

e	A_{25}	e	A_{45}	Q	$\frac{\cos 45}{\cos 25}$
25	34	45	24,8	0,73	
25	15,8	45	10,8	0,65	
25	12,5	45	8,5	0,68	
25	14,3	45	10,5	0,73	
25	15,3	45	11,5	0,75	
25	21,8	45	15	0,70	
25	14,5	45	10,3	0,71	
				0,71	0,78

 $i = 0.$

e	A_{25}	e	A_{70}	Q	$\frac{\cos 70}{\cos 25}$
25	16,3	70	6,5	0,40	
25	15,7	70	6	0,88	
25	16,3	70	6,5	0,40	
				0,39	0,38

 $i = 20.$

e	A_{10}	e	A_{45}	Q
10	16	45	13,2	0,82
10	16	45	13,0	0,81
10	17,6	45	14,3	0,81
				0,81

 $i = 20.$

e	A_{45}	e	A_{70}	Q
45	19,5	70	12,8	0,67
45	23,7	70	17,3	0,73
45	47,4	70	27,3	0,58
				0,66

Unter negativem e ist im Folgenden der Emanationswinkel verstanden, welcher von der Spiegelnormalen aus nach der Seite des einfallenden Strahlenbündels gelegen ist.

$i = 20.$

e	A_{45}	e	A_{-45}	Q
45	25,9	- 45	20,3	0,78
45	20,9	- 45	15,7	0,75
45	19,6	- 45	12,5	0,64
				0,72

 $i = 45.$

e	A_0	e	A_{30}	Q
0	23,8	20	27	1,13
0	6,0	20	7,0	1,17
				1,15

 $i = 45.$

e	A_0	e	A_{25}	Q
0	20,3	25	22	1,09
0	12,3	25	14,7	1,19
0	16	25	18,5	1,16
0	9,3	25	10,2	1,10
				1,135

 $i = 45.$

e	A_0	e	A_{15}	Q
0	19,2	45	17,0	0,89
0	27,7	45	31,5	1,14
0	30,3	45	38,5	1,25
0	35,7	45	37,5	1,05
0	38	45	41	1,08
				1,08

 $i = 45.$

e	A_0	e	A_0	Q
0	24,3	70	18,4	0,76
0	14	70	11,7	0,83
0	27	70	23	0,85
				0,83

 $i = 45.$

e	A_{+30}	e	A_{-30}	Q
+ 20	28,3	- 20	22,1	0,78
+ 20	18	- 20	15	0,83
+ 20	15,7	- 20	13	0,83
+ 20	23,7	- 20	18,5	0,78
				0,805

 $i = 45.$

e	A_{+70}	e	A_{-70}	Q
+ 70	18	- 70	9,8	0,54
+ 70	21	- 70	9,5	0,45
+ 70	16	- 70	8	0,50
				0,50

 $e = 0.$

i	A_{45}	i	A_{45}	Q
25	41,7	45	45,1	1,08
25	17,5	45	19,5	1,11
25	15	45	16,9	1,13
25	17,9	45	19,7	1,10
				1,105

 $e = 25.$

i	A_0	i	A_{45}	Q
0	24,5	45	34,3	1,40
0	28,5	45	41,2	1,44
0	17,7	45	24,0	1,36
0	20,2	45	27,6	1,37
				1,39

In folgender Tabelle seien nun die auf diese Weise gefundenen Resultate angegeben.

		Al	Cu	Zn	Fe	Pt	Ag
$i = 0^\circ$	$\frac{A_{(e=45^\circ)}}{A_{(e=25^\circ)}}$	0,71	0,725	0,72	0,75	0,73	0,68
	$\frac{A_{(e=60^\circ)}}{A_{(e=25^\circ)}}$	—	0,526	0,51	0,49	0,50	0,50
	$\frac{A_{(e=70^\circ)}}{A_{(e=25^\circ)}}$	0,39	0,308	—	0,35	—	—
$i = 20^\circ$	$\frac{A_{(e=45^\circ)}}{A_{(e=10^\circ)}}$	0,81	—	—	—	—	—
	$\frac{A_{(e=70^\circ)}}{A_{(e=45^\circ)}}$	0,66	—	—	—	—	—
	$\frac{A_{(e=-45^\circ)}}{A_{(e=+45^\circ)}}$	0,72	—	—	—	—	—
$i = 45^\circ$	$\frac{A_{(e=20^\circ)}}{A_{(e=0^\circ)}}$	1,15	—	1,10	1,06	0,94	0,93
	$\frac{A_{(e=25^\circ)}}{A_{(e=0^\circ)}}$	1,133	1,03	—	—	—	—
	$\frac{A_{(e=45^\circ)}}{A_{(e=0^\circ)}}$	1,08	0,98	1,06	0,99	0,78	0,76
	$\frac{A_{(e=70^\circ)}}{A_{(e=0^\circ)}}$	0,83	—	—	—	—	—
	$\frac{A_{(e=-20^\circ)}}{A_{(e=+20^\circ)}}$	0,805	—	0,84	0,91	1,16	1,11
	$\frac{A_{(e=-70^\circ)}}{A_{(e=+70^\circ)}}$	0,50	—	—	—	—	—
$e = 25^\circ$	$\frac{A_{(i=45^\circ)}}{A_{(i=0^\circ)}}$	1,39	1,15	1,16	1,12	0,91	1,00
$e = 0^\circ$	$\frac{A_{(i=45^\circ)}}{A_{(i=20^\circ)}}$	1,105	1,03	0,95	0,98	0,95	0,95

Aus diesen Messungen ergibt sich folgendes:

1. Bei senkrechter Incidenz nimmt die Intensität der reflectirten Strahlen annähernd mit dem Cosinus des Emanationswinkels ab, wie aus den Tabellen zu ersehen ist. Doch er-

folgt die Abnahme etwas schneller, was nicht durch Beobachtungsfehler zu erklären ist.

2. Bei schiefer Incidenz verhalten sich die einzelnen Metalle verschieden.

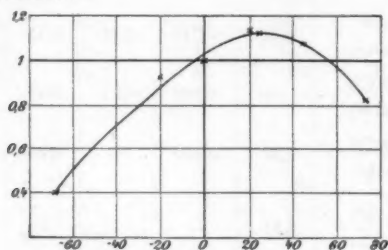


Fig. 3. Aluminium.

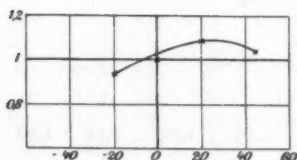


Fig. 4. Zink.

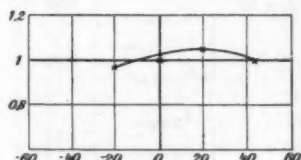


Fig. 5. Eisen.

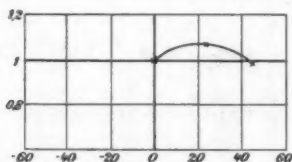


Fig. 6. Kupfer.

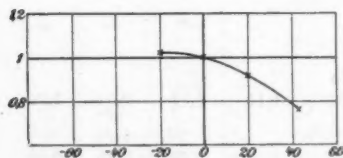


Fig. 7. Silber.

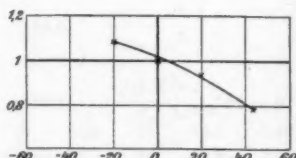


Fig. 8. Platin.

Am besten ist dies aus vorstehenden Curven (Fig. 3—8) zu erkennen, in welchen die Emanationswinkel als Abscissen, die relativen Werte der Intensitäten als Ordinaten eingetragen sind. Es sind die Galvanometerauslässe beim Emanations-

winkel 0° gleich 1 gesetzt und die bei den übrigen Winkeln gefundenen darauf bezogen. Der Incidenzwinkel i war stets gleich 45° .

Die für die Metalle Aluminium, Zink, Kupfer und Eisen gefundenen Curven fallen ungefähr zusammen. Die Unterschiede liegen innerhalb der wahrscheinlichen Fehlergrenzen. Dagegen zeigen Silber und Platin ein vollständig anderes Verhalten. Während bei der ersten Gruppe von Metallen das Maximum der Intensität in der Nähe von $\epsilon = +20^\circ$ liegt, haben die Curven von Platin und Silber ihren höchsten Punkt auf der Seite der negativen ϵ .

Da mir anfangs dies sehr unwahrscheinlich erschien, so habe ich die betreffenden Messungen mehrmals wiederholt und stets trotz vielfachem Verändern der Reflectoren und des Aufhängers dasselbe Resultat erhalten. Einige mehr qualitative Versuche mit Gold ergaben ein ähnliches Verhalten dieses Metalles. Die Beobachtungen, bei welchen ϵ constant gleich 0 war, und $i = 25^\circ$ bez. 45° betrug, ergaben geringere Verschiedenheiten zwischen den einzelnen Metallen. Trotzdem sind solche zu verzeichnen, welche ausserhalb der Fehlergrenze liegen. Für Aluminium ergab sich eine Zunahme der Reflexion in Richtung von $\epsilon = 0$ mit wachsendem i , während bei den anderen Metallen eine solche nicht vorhanden war, oder sich sogar eine geringe Abnahme zeigte.

Etwas grössere Differenzen sind bei den Messungen $\epsilon = 25^\circ$ $i = 0$ bez. 45° zu constatiren.

Bei Aluminium wächst die Reflexion mit i stark, bei Kupfer, Eisen, Zink etwas schwächer, bei Silber ist sie constant und nimmt bei Platin sogar etwas ab.

Die letztere Messung wurde auch mit Gold angestellt, welches sich ähnlich wie Zink, Eisen etc. verhält. Das ungleiche Verhalten der einzelnen Metalle könnte vielleicht durch die Annahme erklärt werden, dass die Reflexion der Kathodenstrahlen stets in zwei voneinander unabhängigen Vorgängen besteht, von denen bei diesem Metall der eine mehr in den Vordergrund tritt, bei jenem der andere. Doch ist es klar, dass man für das Verhältniss des Reflexionsvermögens zweier Metalle je nach der Grösse von ϵ und i verschiedene Werte erhält. Dies bestätigen auch die folgenden Untersuchungen.

Es wurden stets eine grössere Anzahl von Messungen angestellt und das Mittel daraus genommen; nur in einigen wenigen Fällen weichen die einzelnen Zahlen von diesem um 5—10 Proc. ab.

$A(\text{Al})$ bez. $A(\text{Cu})$ bedeutet den Ausschlag, welchen das mit dem Empfänger verbundene Galvanometer zeigte, wenn die mit Aluminium bez. Kupfer belegte Seite des Reflectors von den Kathodenstrahlen getroffen wurde. $K(\text{Cu})/K(\text{Al})$ gleich $A(\text{Cu})/A(\text{Al})$ gleich dem Verhältnis des Reflexionsvermögens in der gegebenen Richtung.

Für $i = 0^\circ$, $e = 25^\circ$:

$A(\text{Al})$	$A(\text{Cu})$	$\frac{K(\text{Cu})}{K(\text{Al})}$
25,5	44	1,72
18	31	1,72
20,5	36,7	1,79
26,3	45,5	1,73
30,3	50,5	1,67
12,2	21,8	1,80
		1,74

Für $i = 45^\circ$, $e = 25^\circ$:

$A(\text{Al})$	$A(\text{Cu})$	$\frac{K_1(\text{Cu})}{K_1(\text{Al})}$
18	26,5	1,47
18,2	29	1,59
13,5	18,5	1,37
13,3	19,5	1,47
		$\frac{1,48}{1,48} \cdot \frac{K}{K'} \cdot \frac{Q}{Q'} = \frac{1,74 \cdot 1,15}{1,39} = 1,44$

Analog wurde gefunden bei Kupfer und Eisen für $i = 0^\circ$, $e = 25^\circ$:

$$\frac{K(\text{Cu})}{K(\text{Fe})} = \begin{array}{r} 1,17 \\ 1,12 \\ 1,15 \\ \hline 1,15 \end{array}$$

für $i = 0^\circ$, $e = 45^\circ$:

$$\frac{K(\text{Cu})}{K'(\text{Fe})} = \begin{array}{r} 1,18 \\ 1,17 \\ 1,17 \\ \hline 1,17 \end{array}$$

Bei Zink und Eisen ergab sich für $i = 0^\circ$, $e = 25^\circ$:

$$\frac{K(\text{Zink})}{K'(\text{Eisen})} = \begin{array}{r} 1,03 \\ 1,13 \\ 1,14 \\ 1,04 \\ \hline 1,09 \end{array}$$

Bei Aluminium und Silber für $i = 0^\circ$, $e = 25^\circ$:

$$\frac{K(\text{Silber})}{K'(\text{Aluminium})} = \begin{array}{r} 2,40 \\ 2,59 \\ 2,69 \\ 2,75 \\ 2,53 \\ \hline 2,59 \end{array}$$

für $i = 45^\circ$, $e = 25^\circ$:

$$\frac{K_1}{K'_1} = \begin{array}{r} 1,58 \\ 2,00 \\ 1,52 \\ 1,55 \\ 2,00 \\ \hline 1,72 \end{array} \left(\frac{K}{K'} \cdot \frac{Q}{Q'} = \frac{2,59 \cdot 1,00}{1,39} = 1,86 \right)$$

Bei Aluminium und Platin für $i = 0^\circ$, $e = 25^\circ$:

$$\frac{K(\text{Platin})}{K'(\text{Aluminium})} = \begin{array}{r} 2,74 \\ 3,28 \\ 3,43 \\ 2,78 \\ \hline 3,06 \end{array}$$

für $i = 45^\circ$, $e = 25^\circ$:

$$\frac{K_1}{K'_1} = \begin{array}{r} 1,61 \\ 1,64 \\ 2,05 \\ 1,89 \\ \hline 1,80 \end{array} \left(\frac{K}{K'} \cdot \frac{Q}{Q'} = \frac{3,06 \cdot 0,91}{1,39} = 2,00 \right)$$

Die Zahlen, welche das Reflexionsvermögen der verschiedenen Metalle bezogen auf Aluminium angeben, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Cu	Fe	Zn	Ag	Pt
$i = 0 \quad e = 25$	1,74	1,51	1,65	2,59	3,06
$i = 45 \quad e = 25$	1,48	—	—	1,72	1,80
	ber. 1,44			ber. 1,86	ber. 2,00

Aus den oben gefundenen Werten von Q für $e = 25^\circ$, $i = 0^\circ$ bez. 45° , welche das Verhältniss des Reflexionsvermögens eines Metalles in den beiden gegebenen Stellungen ausdrückt, lässt sich auch der Quotient K_1/K_1' für $i = 45^\circ$, $e = 25^\circ$ aus dem für $i = 0^\circ$, $e = 25^\circ$ beobachteten berechnen als

$$\frac{K_1}{K_1'} = \frac{K}{K'} \frac{Q}{Q'},$$

wenn sich Q auf das eine Q' auf das andere Metall bezieht.

Die so gefundenen Werte habe ich neben die direct bestimmten geschrieben; die Uebereinstimmung ist bei der Schwierigkeit, quantitative Messungen mit Kathodenstrahlen auszuführen, genügend.

II. Teil.

Absorption der Kathodenstrahlen.

Der Durchgang von Kathodenstrahlen durch sehr dünne Schichten wurde zuerst von Hertz¹⁾ beobachtet, von Lenard²⁾ später genauer untersucht. Die von letzterem Forscher angewandte Methode zur Bestimmung der Absorption in feinen Metallblättchen von verschiedener Dicke war im wesentlichen folgende. Die Strahlen traten aus dem evacuirten Entladungsgefäss durch ein sogenanntes Lenard'sches Fenster in den mit Luft erfüllten Beobachtungsraum. Es wurde dann die Entfernung, auf welche man einen fluorescirenden Schirm dem Fenster nähern musste, um auf ihm eben noch ein schwaches Leuchten constatiren zu können, bestimmt, wobei einmal in den Weg der Strahlen das zu untersuchende Blättchen gebracht wurde, während ein andermal die Absorption allein in der Luft erfolgte.

Unter der Annahme, dass die Intensität der Strahlen infolge ihrer Ausbreitung nach allen Seiten proportional dem Quadrat der Entfernung vom Fenster abnimmt, dass ferner

1) H. Hertz, Wied. Ann. 45. p. 28. 1892.

2) P. Lenard, Wied. Ann. 56. p. 255. 1895.

sämtliche Schichten ein und desselben Mediums gleichmässig absorbierend wirken, berechnet sich das Absorptionsvermögen eines Metalles aus folgenden Formeln:

$$i = J_0 \frac{e^{-Rl}}{R^2} \text{ ohne Metallschicht,}$$

$$i = J_0 \frac{e^{-l r - \alpha \delta}}{r^2} \text{ mit Metallschicht,}$$

$$\alpha = \frac{1}{\delta} \left[l(R - r) + \log \frac{R^2}{r^2} \right],$$

wobei i die Intensität der auf den Schirm fallenden Kathodenstrahlen, J_0 die Intensität der ursprünglichen Strahlen vor der Absorption, R und r die Entfernungen des Schirmes vom Fenster, δ die Dicke der dazwischen gestellten Metallschicht, α den Absorptionscoefficient dieses Metalles, l den der Luft bedeutet.

Es bestand also die Messung im Principe in einem Vergleich der Absorption im Metall mit der in Luft.

Für Aluminiumblättchen verschiedener Dicke fand Lenard Werte von α , welche zwischen 9700 und 6000 cm^{-1} schwankten. Doch hebt er hervor, dass die Absorption in hohem Grade von der Spannung abhängt.

Lenard verglich ferner die Durchlässigkeit verschiedener Stoffe untereinander und kam zu dem interessanten Ergebnis, dass die Quotienten aus Absorptionscoefficient und Dichtigkeit, so sehr auch diese beiden einzelnen Grössen variiren mögen, annähernd gleiche Werte haben. Es ist demnach die Durchlässigkeit im wesentlichen nur abhängig vom Product aus Dicke und Dichte der durchstrahlten Schicht. Gleichwohl gilt dies Gesetz nur annähernd, und es sind die Abweichungen davon nicht anzuzweifeln. Es machen sich also spezifische Eigenschaften der Stoffe trotzdem geltend.

Diese Abweichungen vom Lenard'schen Gesetz bei einigen Metallen möglichst genau zu bestimmen, ist das eine Ziel der folgenden Untersuchungen. Dann aber wollte ich vor allem die Abhängigkeit der Absorption von der Dicke der Schicht eines Stoffes, also das Absorptionsgesetz nach einer anderen Methode prüfen. Ich bestimmte die Intensität der Kathodenstrahlen, welche ein Blättchen durchdrungen haben, durch die von ihnen mitgeführte Elektrizitätsmenge. Während Lenard die Untersuchungen mit Hülfe eines Fensters im luftgefüllten

Raum machte, brachte ich die zu prüfenden Blättchen in das Vacuum selbst in den Weg der ursprünglichen Strahlen. Es wurde daher dem Apparat folgende Gestalt gegeben.

Beschreibung der Apparate.

Die Versuchsanordnung gestaltete sich folgendermaassen:

Das Entladungsgefäß (vgl. Fig. 9) bestand aus einem 18 cm langen, 5 cm weiten Rohr, welches in einem Ansatz von 2,5 cm Durchmesser die an einem Schliff befestigte Aluminiumkathode (*K*) enthielt. Auf das andere Ende war die Messing-

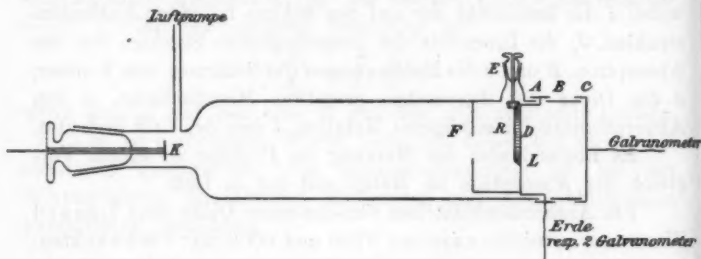


Fig. 9.

kapsel *A* mit Siegelack aufgekittet. An diese schloss sich, ebenfalls durch Siegelack abgedichtet und durch den 1 cm breiten Glasring *B* von *A* isolirt die Aluminiumkapsel *C*. Vor das in *A* befindliche 3 mm weite Loch (*L*) konnten die ver-



Fig. 10.

schiedenen zu untersuchenden Metallblättchen mittels des Rädchens *R* gebracht werden. Dies (Fig. 10) war drehbar um die Axe (*D*). Sein Durchmesser betrug 2,5 cm. Auf sechs 3 mm weite Löcher konnten vermittelst kleiner Rähmchen ebensoviel verschiedene Blättchen aufgeschraubt werden. Der Rand war gezähnt, sodass es leicht im Vacuum durch das an dem

Schliffe *E* angebrachte kleine Zahnrad gedreht werden konnte. Das Einschnappen einer Feder ermöglichte es, ein solches Fenster genau vor das Loch *L* zu bringen. Der Schirm *F* diente dazu, die eben nicht gebrauchten Blättchen vor Kathodenstrahlen zu schützen. *A* war stets mit der Erde verbunden.

Um die Intensität der bei *L* hindurchgegangenen und auf *C* absorbirten Strahlen zu bestimmen, war *C* durch ein Gal-

vanometer zur Erde abgeleitet. Ich verwandte anfangs ein solches nach Dubois-Rubens von der Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-10}$ Amp., später eines nach Paschen von der Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Millimeter Scalenausschlag. Um das Galvanometer und dessen Zuleitung vor störenden elektrischen Wirkungen zu schützen, war das Inductorium, die fünf den Primärstrom liefernden Accumulatoren, sowie die Entladungsröhre bis F von einem zur Erde abgeleiteten Blechkasten umschlossen. In diesem befand sich auch das mit der Kathode verbundene Braun'sche Elektrometer, welches ich bei manchen Messungen verwandte.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss bei einer Versuchsreihe, in welcher die sechs verschiedenen Blättchen nacheinander auf ihre Durchlässigkeit geprüft werden, die Menge und Art der von der Kathode ausgehenden Strahlen sich gleich bleiben. Es ist aber nicht möglich, in einer mit Schliffen und Kittstellen versehenen Röhre das Vacuum auf constanter Höhe zu halten. Die Kathodenstrahlen entwickeln stets Gase, und hiermit ist eine Veränderung ihrer Intensität und der Entladungsspannung verbunden. Man ist also gezwungen, bei jeder einzelnen Messung aufs neue den Zustand, bei welchem die Versuchsreihe durchgeführt werden soll, herzustellen. Selbstverständlich muss man auch auf sehr gleichmässiges Arbeiten des Unterbrechers achten.

Ich verfuhr nun anfangs folgendermaassen. Vor jeder einzelnen Messung wurde die Röhre sehr stark ausgepumpt. Dann liess ich die Entladung durchgehen und beobachtete gleichzeitig den Ausschlag des mit der Kapsel C verbundenen Galvanometers. Dieser nahm zuerst mit der Verschlechterung des Vacuums zu, dann wurde er wieder kleiner. Ich notirte anfangs jedesmal das Maximum. Wie sich aber herausstellte, ist diese Methode nur anwendbar, wenn die Durchlässigkeit der zu vergleichenden Fenster nicht sehr verschieden ist. Es wird nämlich bei dicken Blättchen dieses Maximum der durchgedrungenen Elektrizitätsmenge bei einem anderen und zwar bei einem höheren Grade des Vacuums erreicht als bei dünneren. Man hat also keine vergleichbaren Zustände. Es erklärt sich dies folgendermaassen. Mit der Verschlechterung des Vacuums nimmt die Menge der ausgesandten Kathodenstrahlen zu und

gleichzeitig ihre Geschwindigkeit ab. Von dieser ist aber in hohem Maasse ihr Durchdringungsvermögen abhängig.

Das Maximum wird erreicht, wenn sich diese beiden Factoren compensiren. Ist also J_0 die Intensität der die vordere Fläche des Fensters treffenden Kathodenstrahlen (wobei der Einfachheit halber von der Reflexion abgesehen ist), J die vom Galvanometer gemessene Elektrizitätsmenge, α der Absorptionscoefficient, δ die Dicke des Blättchens, so ergibt sich

$$J = C J_0 e^{-\delta \alpha},$$

und für das Maximum

$$dJ = 0 = C e^{-\delta \alpha} (dJ_0 - J_0 \delta d\alpha),$$

also

$$\frac{dJ_0}{J_0} = \delta d\alpha$$

$$J_0 = \frac{1}{\delta} \frac{dJ_0}{d\alpha}.$$

Hieraus ergibt sich die Abhängigkeit des Zustandes, bei welchem ein Maximum von J zu verzeichnen ist, von der Grösse von J_0 und damit vom Grad der Verdünnung.

Befriedigende Uebereinstimmung der Messungen fand ich, als ich parallel zur Röhre eine Funkenstrecke schaltete und stets die Ablesung machte, wenn der continuirliche Funkenstrom erlosch. Doch traten dabei Störungen am Galvanometer auf, deren Grund ich noch nicht entdecken konnte. Vielleicht stehen sie in Beziehung zu den von J. J. Thomson¹⁾ beschriebenen merkwürdigen Erscheinungen. Endlich gelang es mir die Schwierigkeit zu überwinden, indem ich zwischen die Kapsel A und die Erde ein weniger empfindliches Galvanometer mit objectiver Ablesung einschaltete, welches also die Stärke des gesamten Entladungsstromes angab. Sowie diese eine bestimmte Höhe erreicht hatte, machte ich die Ablesung an dem mit C verbundenen Galvanometer. Zugleich beobachtete ich das mit der Kathode verbundene Braun'sche Elektrometer vermittelt eines zweiten Fernrohres. Die Stärke des Primärstromes des Inductoriums wurde durch ein Galvanoskop controlirt.

Grosse Schwierigkeiten verursachte auch die unvermeidliche Veränderung der Metallblättchen durch die Kathoden-

1) J. J. Thomson, Die Entladung der Elektrizität durch Gase, p. 73. 1900.

strahlen. Während diese bei Aluminium sehr gering war, wurden sehr dünnes Blattgold und noch mehr Blattsilber in kürzester Zeit, oft in einigen Secunden, zerstört. Es wurde dabei die ursprünglich weiche biegsame Membran spröde, sie zog sich zusammen und zerriss am Rande. In dickeren Blättchen bildeten sich bei längerer Bestrahlung Löcher von 1 qmm Grösse. Es scheint das Metall direct zerstäubt zu werden. Gold wird, ehe es zerreisst, mattweiss. Ich versuchte die Silber- und Goldblättchen durch Darauflegen dünnen Blattaluminiums vor der Zerstörung zu schützen, doch ohne jeden Erfolg, und musste daher mich auf dickere Silber- und Goldmembranen, welche wenigstens einige Zeit widerstanden, beschränken. Beim Silber macht sich auch eine deutliche Veränderung der Durchlässigkeit, und zwar eine Abnahme derselben schon bei kurzer Bestrahlung geltend. Ich konnte daher bei diesem Metall keine übereinstimmenden Resultate erzielen.

Grösste Sorgfalt wurde auch darauf verwendet, lochfreie Blättchen zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden sie im vollständig verdunkelten Zimmer vor eine entsprechende Oeffnung in einem Blechcylinder, der einen Auerbrenner umgab, gehalten. Auf diese Weise kann man die feinsten Löcher entdecken.

Zur Dickenbestimmung wurden etwa Quadratcentimeter grosse Stücke ausgeschnitten und ihre Grösse und ihr Gewicht mit möglichster Genauigkeit bestimmt.

Schichten verschiedener Dicke erhielt ich auch durch Aufeinanderlegen mehrerer Blättchen. Doch musste erst bestimmt werden, ob ein einzelnes stärkeres Blättchen einer solchen Combination von derselben Gesamtdicke in betreff der Durchlässigkeit gleichkommt.

Zu diesem Zweck wurde ein Fenster aus einmal geschlagenem Aluminium von der Dicke 0,000624 cm mit einem solchen, das aus zwei Lagen von je 0,0003195 cm Dicke bestand, also im ganzen 0,000639 cm stark war, verglichen.

Mit diesen erhielt ich folgende Ausschläge am Galvanometer:

	Dicke cm	Ausschlag	Funken- strecke	Ausschlag	Funken- strecke
I.	0,000624	514 mm	5,5 cm	1780 mm	5,2 cm
II.	0,000639	483 "	5,5 "	1670 "	5,2 "

Der Unterschied der Ausschläge entspricht der Dicken-differenz. Die Spannung ist in Längen von Funkenstrecken zwischen Spitzen angegeben.

Eine weitere Untersuchung ergab folgendes: Diesmal bestand das eine Fenster wieder aus einem einzigen starken Blättchen, das zweite aus fünf sehr feinen.

	Dicke	Ausschlag	Ausschlag
I. Einfach	0,000691 cm	613 mm	409,8 mm
II. Fünffach	0,000662 „	713,5 „	473,4 „

Hier wurde immer das Maximum des Ausschlages beobachtet. Die beiden Versuchsreihen zeigen der absoluten Grösse nach verschiedene Ausschläge, da der Primärstrom verändert wurde.

Die Versuche beweisen, dass es keinen messbaren Einfluss hat, wenn man an Stelle von einzelnen starken Blättchen mehrere dünne setzt, was im übrigen Lenard bereits gezeigt hat. Es ist dies sehr auffallend, da nach den Messungen von Starke an Aluminium etwa 27 Proc. der auftreffenden Strahlen reflectirt werden, also nur 73 Proc. in das Metall eindringen. Es könnte hierfür ein Analogon gefunden werden, wenn man an die Stelle der Kathodenstrahlen Lichtstrahlen, an die des Metalles ein trübes Medium *ohne* Oberflächenreflexion setzt. Die Zurückwerfung der Strahlen an einem solchen Medium beruht nur auf der Diffusion in demselben. Es wird also eine Schicht im Innern ebenso zerstreud wirken, als eine solche an der Oberfläche. Es müssen daher schmale Zwischenräume, die senkrecht zur ursprünglichen Strahlenrichtung liegen, ohne Einfluss auf die Ausbreitung derselben sein. Für ein solches Medium käme aber das Lommel'sche Reflexionsgesetz in Betracht, das man dann wohl auch auf die Kathodenstrahlen übertragen müsste. Dem widersprechen nun die im ersten Teil beschriebenen Reflexionsversuche, welche eine Oberflächenwirkung vermuten lassen. Es müsste denn die Annahme gemacht werden, dass die Reflexion in den dünnen Zwischenräumen nach anderen Gesetzen erfolgt.

Bestimmung der Absorption in Aluminiumblättchen verschiedener Dicke.

Unter der Annahme, die Absorption erfolge in allen Schichten des durchstrahlten Fensters in gleichem Grade, be-

rechnet sich die Intensität der hindurchgedrungenen Kathodenstrahlen zu

$$J = J_0 e^{-\alpha \delta} (1 - k).$$

(J_0 ist die Intensität der Strahlen, welche das Fenster treffen, $J_0(1 - k)$ dringt in die Oberfläche ein, da der Bruchteil $k J_0$ zurückgeworfen wird, δ ist die Dicke des Blättchens, α der Absorptionscoefficient.) Beziehen sich J_1 , δ_1 auf ein zweites Blättchen, so berechnet sich aus

$$\frac{J}{J_1} = e^{\alpha(\delta_1 - \delta)}$$

$$\alpha = \frac{1}{\delta_1 - \delta} \log(\text{nat}) \frac{J}{J_1}.$$

In den folgenden Tabellen stehen unter δ die Dicken der Fenster, welche meist durch Combination mehrerer Blättchen erhalten wurden, und A ist der dem betreffenden Fenster entsprechende Galvanometerausgang. Bei der grossen Verschiedenheit in der Durchlässigkeit der einzelnen Blättchen musste natürlich meist ein geeigneter Nebenschluss an das Galvanometer gelegt werden. In den Tabellen ist aber die direct abgelesene Anzahl Scalenteile umgerechnet auf einen Nebenschluss von unendlichem Widerstand. Der absolute Wert der Ausschläge ist bedeutungslos wegen der Verschiedenheit der Empfindlichkeit der Galvanometer und der Stärke des Primärstromes. Unter F steht die Länge einer zur Entladungsröhre parallel geschalteten Funkenstrecke zwischen Spitzen, zur Angabe der Kathodenspannung. Unter α finden sich die Absorptionscoefficienten, die unter der Annahme, dass in diesem Intervall α constant ist, aus den mit der Klammer verbundenen Werten von δ und A berechnet sind.

1.

δ cm	F	A	α	α'	F	A	α	α'
0,000624	4	450	} 3680	2290	3,5	300	} 4910	2980
0,000319	4	1380			3,5	1350		
0,000218	4	1980			3,5	2040		
			} 3570				} 4150	
			2650				3060	

2.

δ cm	F	A	α	α'	F	A	α	α'
0,001844	4,5	4,5	4670	1480	4	10,8	6250	2700
0,001248	4,5	78						
0,000624	4,5	546	2430	1530	4	525	2850	1780
0,000218	4,5	1455						

δ cm	F	A	α	α'
0,001844	3,5			
0,001248	3,5	4,2		
0,000624	3,5	399	7750	3160
0,000218	3,5	1701		

3.

δ cm	F	A	α	α'	F	A	α	α'
0,00167	4,4	8,5	6280	2030	5	37,5	4260	1405
0,00134	4,4	67,5						
0,000912	4,4	681	3520	1650	5	504	2140	1035
0,000671	4,4	1573						
0,000328	4,4	2989	1880	1100	5	1390	1430	848

δ cm	F	A	α	α'	F	A	α	α'
0,00167	5,5	7	3180	1025	7	—	2250	840
0,00134	5,5	20						
0,000912	5,5	63	1810	865	7	50	1615	865
0,000671	5,5	97,5						
0,000328	5,5	173	1670	985	7	128		

δ cm	F	A	α	α'
0,00167	4,5	4,5	4020	1305
0,00134	4,5	17		
0,000912	4,5	77,5	2570	1225
0,000671	4,5	144		
0,000328	4,5	273	1870	1120

Der Größenordnung nach stimmen die Absorptionscoefficienten mit den von Hrn. Lenard nach der optischen Methode

gefundenen überein; doch ist im Gegensatz zu den Beobachtungen dieses Forschers eine starke Zunahme von α mit der Dicke der Blättchen zu verzeichnen.

Die am nächsten liegende Erklärung dieser Thatsache giebt die Annahme von Reibungskräften zwischen den Metallmoleculen und den die Strahlen bildenden Elektronen. Es würde daraus folgen, dass die Geschwindigkeit der Teilchen desto mehr abnimmt und ihre Absorbirbarkeit desto mehr zunimmt, je weiter sie in das Metall eindringen. Für dickere Blättchen erhielt α dann einen entsprechend höheren Wert als für dünnere. Unter der Annahme, α wachse linear mit δ , wurde

$$\frac{dJ}{d\delta} = -J\alpha'(1 + A\delta)$$

gesetzt, woraus folgt

$$\log \frac{J}{J_0} = -\alpha' \left(\delta + A \frac{\delta^2}{2} \right).$$

Es wurde für die Constante A durch Ausprobiren die Zahl 1400 eingeführt und α' für die verschiedenen Versuchsreihen berechnet. Wie die Tabellen zeigen, sind die Werte von α' ziemlich constant, doch finden sich immer noch Unterschiede, die nicht durch Versuchsfehler zu erklären sind.

Im Anschluss hieran sollen noch die Ergebnisse der Messungen folgen, welche behandeln den

Vergleich der Absorption in verschiedenen Metallen.

Zu diesem Zweck wurden Blättchen der verschiedenen Metalle ausgewählt, welche bei gleicher Grösse annähernd dieselbe Masse hatten, bei welchen also das Product aus Dicke und Dichte dasselbe war. Dieses ist in den folgenden Tabellen unter $s\delta$ angegeben.

Aluminium und unechtes Blattmetall.

	$s \delta$	A	Verhältnis der Ausschläge			
Aluminium	0,00174	1178	0,607			
Blattmetall	0,00171	715				
	$s \delta$	A_1	A_2	A_3	A_4	
Aluminium	0,00174	1800	995	1680	1850	
Blattmetall	0,00171	808	593	1015	809	
Verhältnis der Ausschläge		0,626	0,596	0,605	0,599	
		Mittel 0,605				

	$s \delta$	A_1	A_2
Aluminium	0,00245	1088	963
Blattmetall	0,00246	534	491
Verhältnis der Ausschläge		0,515	0,510
Mittel 0,5125			

Aluminium und Gold.

	$s \delta$	A_1	A_2
Aluminium	0,001787	7240	4863
Gold	0,001738	4435	2972
Verhältnis der Ausschläge		0,61	0,61
Mittel 0,61			

	$s \delta$	A_1	A_2
Aluminium	0,00174	1178	1180
Gold	0,00172	721	689
Verhältnis der Ausschläge		0,612	0,584
Mittel 0,589			

	δs	A_1	A_2	A_3
Aluminium	0,00174	995	1680	1350
Gold	0,00172	567	960	809
Verhältnis der Ausschläge		0,570	0,570	0,522
Mittel 0,554				

Bei Silber gelang es nicht, aus den oben genannten Gründen übereinstimmende Resultate zu erzielen, doch seien dieselben der Vollständigkeit halber ebenfalls hier angeführt:

	$s \delta$	A_1	A_2	A_3
Aluminium	0,002461	1099	1064	1097
Silber	0,002508	1848	144	132
Verhältnis der Ausschläge		0,123	0,135	0,120
Mittel 0,126				

	$s \delta$	A_1	A_2
Aluminium	0,002461	1038	963
Silber	0,002508	399	330
Verhältnis der Ausschläge		0,289	0,343
Mittel 0,316			

Obgleich die Resultate bei Silber nicht Anspruch auf Genauigkeit machen können, so ergeben sie doch in Uebereinstimmung mit Lenard's Beobachtung, dass Silber am wenigsten durchlässig ist.

Um nun aus der Verschiedenheit der gemessenen Ausschläge auf die der Absorption in den einzelnen Metallen schliessen zu können, müsste man in Rechnung ziehen, wieviel durch Reflexion verloren geht.

Dass diese nicht allein die ungleiche Durchlässigkeit der Metalle erklärt, geht schon daraus hervor, dass bei Blattmetall und echt Gold die gemessenen Ausschläge beinahe dieselben waren, während die Reflexionscoefficienten erheblich differiren, ferner daraus, dass Silber weniger Strahlen hindurchlässt als Gold, während letzteres doch stärker reflectirt.

III. Teil.

Bestimmung der Geschwindigkeit v und des Verhältnisses e/m von Ladung zu Masse eines Strahlenteilchens.

Da die obigen Absorptionsmessungen eine Abnahme der Geschwindigkeit der Teilchen beim Durchgang durch ein Blättchen vermuten liessen, so wurden zur Klärung dieser Frage die Grössen v und e/m gemessen, sowohl wenn die Strahlen direct von der Kathode kamen, als auch, nachdem sie ein Lenard'sches Fenster, dessen Dicke ebenfalls variirt werden konnte, passirt hatten. Bekanntlich breiten sich die Strahlen vom Fenster nach allen Seiten aus. Es war nun ferner von Interesse diejenigen, welche senkrecht vom Fenster ausgehen, also dieselbe Richtung wie die ursprünglichen haben, zu vergleichen mit solchen, welche unter einem bestimmten Winkel seitlich austreten.

Zur Bestimmung von v und e/m wurde die von Hrn. W. Wien¹⁾ und von Hrn. Lenard²⁾ ausgearbeitete Methode der magnetischen und elektrostatischen Ablenkung angewandt.

Beschreibung der Versuchsanordnung.

Die bei diesen Untersuchungen benutzte Vacuumröhre hatte folgende Gestalt (vgl. Fig. 11):

Die die Kathode K enthaltende Röhre A war bei a in die Messingkapsel B mit Siegellack eingekittet. Vor der 2 mm weiten kreisrunden Oeffnung befand sich ein dem im II. Teil

1) W. Wien, Wied. Ann. 65. p. 440. 1898.

2) P. Lenard, Wied. Ann. 64. p. 279. 1898.

beschriebenen ähnliches Zahnradchen, auf welches mittels ganz flacher Rähmchen vier kreisförmige Aluminiumfenster aufgeschraubt werden konnten. Der zweite Teil der Röhre, der Beobachtungsraum, war bei *c* ebenfalls auf die Kapsel aufgekittet. Mittels des Schlifses und des daran angebrachten Zahnradchens wurden die einzelnen Fenster vor die Oeffnung *b* gebracht. Der Beobachtungsraum bestand aus zwei 5,5 cm weiten und 22 cm langen Röhren, welche einen Winkel von 45° miteinander bildeten. In einer Entfernung von 14 cm vom Fenster trugen die beiden Schlitze *s* und *s'* je einen Fluoreszenz-

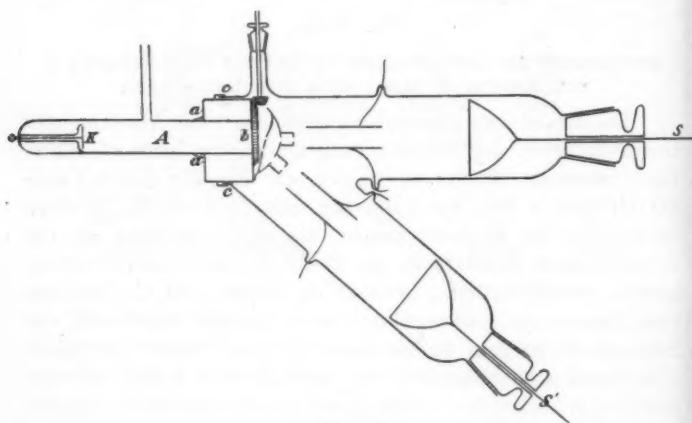


Fig. 11.

schirm. Als am empfindlichsten für Kathodenstrahlen ergab sich das schon von Hrn. Lenard¹⁾ angewandte Pentadecylparatolyketon. Die Fluoreszenzschirme wurden nach seiner Vorschrift durch Aufstreichen der geschmolzenen Substanz auf Seidenpapier angefertigt.

Die vom Fenster ausgehenden Strahlen mussten je ein System von drei Diaphragmen passiren. Die Schlitze waren so angeordnet, dass die Richtungen der zwei Strahlenbündel möglichst genau mit den beiden Rohrachsen zusammenfielen. Man erhielt so auf den Schirmen im Dunkeln deutlich sichtbar

1) P. Lenard, Wied. Ann. 51. p. 225. 1894.

fluorescirende Streifen von etwa 1 mm Breite. Es war ferner Sorge getragen, dass die Strahlenbündel genau senkrecht die Schirme trafen. Zur Erzeugung des elektrischen Feldes befanden sich symmetrisch zu den Strahlen in den beiden Röhren zwei Messingcondensatoren. Durch Elfenbeinstäbchen mit Verschraubung wurden die 4×5 cm grossen zusammengehörigen Platten in einem Abstand von 1,4 cm gehalten. Die in seitlich angeschmolzenen Röhren eingekitteten Zuleitungsdrähte dienten zugleich dazu, die Stellung der Condensatoren in dem Gefäss zu befestigen.

Wie bereits gesagt, war bei der Anordnung der ganzen Röhre die grösste Sorgfalt auf Symmetrie der einzelnen Teile, wie Abstand der Diaphragmen von den Schirmen und den Condensatoren, Entfernung der zusammengehörigen Platten untereinander und vom Strahlenbündel etc. verwendet, und es betrugen die Abweichungen von derselben höchstens Bruchteile eines Procents.

Um störende Lichteffecte zu vermeiden, war die Röhre *A* bis zur Kapsel *B* zugleich mit dem Inductorium in dem bei den früheren Versuchen beschriebenen Blechkasten eingeschlossen, die Zeichnungsebene ist als horizontal anzunehmen. Um ein zur Strahlenrichtung senkrecht Magnetfeld zu erzeugen wurden zwei Magnetspulen, welche auf zwei Glasplatten leicht verschiebbar ruhten, möglichst nahe an die Röhre herangebracht. Sie bestanden aus zwei 14 cm hohen Blechcylindern von 14,5 cm Durchmesser, auf denen je 51 Windungen von 2 mm starkem Leitungsdraht aufgewickelt waren. Die Spulen waren hintereinander geschaltet. Ihre Stellung wurde möglichst genau symmetrisch zu den beiden Röhren gewählt.

Fig. 12 giebt die gesamte Versuchsanordnung an. In dem Blechkasten *K* befindet sich der Ruhmkorff-Inductor, 32 Volt liefern den Primärstrom. *U* ist ein durch eine aus 5 Elementen bestehende Accumulatorenatterie getriebener „Volt-Ohm“-Quecksilberunterbrecher. Durch den Stromwender *W*, das Siemens'sche Normalampèremeter *A* und eine variable Widerstandsrolle *R* sind zwei Accumulatoren von sehr hoher Capacität mit den Magnetspulen verbunden.

Die hohe Spannung zur Erzeugung eines elektrostatischen Feldes lieferte ein Schuckert'scher Hochspannungsdynamo,

dessen Motor durch eine dritte Batterie von 60 Volt getrieben wurde. Während der eine Pol zur Erde abgeleitet war, verband den anderen eine gut isolirte Leitung mit den Condensatoren. Der Stromwender W' gestattet abwechselnd je eine Platte der beiden Condensatoren mit der Hochspannungsleitung, und die anderen mit der Erde zu verbinden.

Zur Bestimmung von v und ϵ/m in absolutem Maass trat an die Stelle des Hochspannungsdynamos eine Hochspannungs-

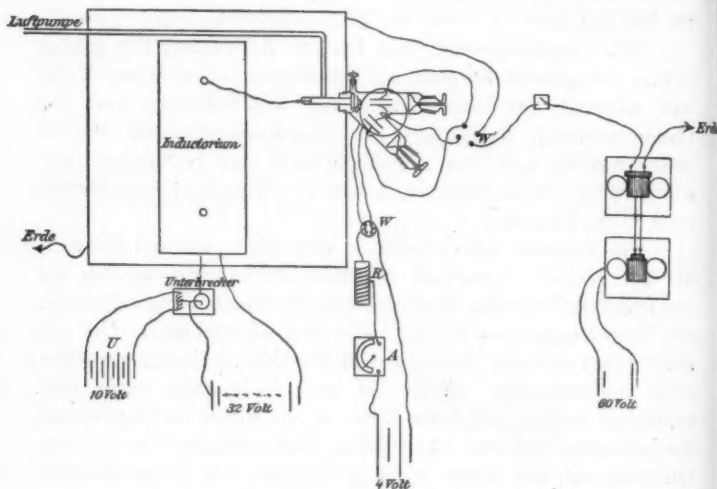


Fig. 12.

accumulatoren-batterie von 600 Elementen, da mir kein für solche Spannungen geeignetes Voltmeter zur Verfügung stand. Bei den Messungen, bei welchen die Kenntnis der Spannung unnötig war, zog ich aber den Dynamo vor, da er ein stärkeres Feld und daher weitere Ablenkung des Kathodenstrahlenbündels hervorbrachte.

Um ein constantes, homogenes elektrostatisches Feld zu erhalten, muss die Luft im Rohre in sehr hohem Grade verdünnt sein, da sie sonst einen relativ guten Leiter darstellt, in welchem sich das Spannungsgefälle in anderer Weise ausbildet. Es wurde daher das Gefäss so lange evacuiert, bis die

Raps'sche Luftpumpe beim Heben nur noch Luftbläschen von etwa cbmm-Grösse entfernte.

Will man die magnetische oder elektrostatische Ablenkung von Kathodenstrahlen messen, welche durch einen Inductor erzeugt sind, so hat man mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass man es meistens nicht mit einheitlichen Strahlen von gleicher Geschwindigkeit und Ablenkbarkeit zu thun hat. Solche würde man durch eine Influenzmaschine erhalten, von deren Verwendung ich aber absehen musste, da sie zu geringe Intensitäten und daher nach der Absorption in den Aluminiumblättchen keine sichtbaren Streifen auf den Fluoreszenzschirmen hervorgebracht hätten. Ich erreichte durch längere Bemühungen, dass bei sehr gleichmässigem Gange des Unterbrechers das magnetisch oder elektrostatisch abgelenkte Fluoreszenzbild, wenn auch etwas verwaschen und verbreitert erschien, so doch einen deutlichen hellen Kern zeigte. Wegen des immerhin schwachen Lichteffectes mussten die Beobachtungen stets in vollständiger Dunkelheit mit gut ausgeruhten Augen gemacht werden. Eine Ablesung an den auf den Fluoreszenzschirmen angebrachten Scalen war daher ausgeschlossen. Es gelang aber, die Lage des abgelenkten oder nicht abgelenkten Spaltbildes genau zu markiren durch zwei (5 cm^2) grosse plane Messingbleche, welche auf der unmittelbar über der Röhre horizontal gelegenen Glasplatte verschiebbar vermittelst von Holzklötzchen vertical, also senkrecht zu den elektrischen, parallel zu den magnetischen Kraftlinien und zu der Richtung der Kathodenstrahlen aufgestellt waren, und durch Visiren längs einer Kante auf den hellsten Teil des Streifens eingestellt wurden. Auf diese Weise wurde jede Parallaxe vermieden. Durch Darunterschieben eines mit Millimeterscala versehenen Papierstreifens konnte der Abstand zweier solcher Messingplatten, die auf zwei Lagen, z. B. die abgelenkte und unabgelenkte des Bildes eingestellt waren, leicht bestimmt werden. Die Unsicherheit der auf diese Weise ausgeführten Messungen betrug im Mittel höchstens 5 Procent.

Es ergab sich nun, dass *die magnetische Ablenkbarkeit sowohl wie die elektrostatische unabhängig davon war*, ob die Strahlen ein Aluminiumblättchen von $0,000\ 624\text{ cm}$ oder $0,000\ 218\text{ cm}$ passirt hatten, oder durch ein frei gebliebenes

Loch im Rädchen R gedrungen waren, also direct von der Kathode kamen.

Ebenso konnte kein Unterschied zwischen der Grösse der Ablenkung im centralen und der im seitlichen Rohr constatirt werden.

Dabei waren die Magnetspulen symmetrisch zu beiden Röhren aufgestellt, wie dies in der Zeichnung angegeben ist.

Um diese Beobachtungen noch auf andere Weise zu prüfen, wurde die Ablenkung infolge des elektrischen Kraftfeldes eben durch das magnetische compensirt. War die Ablenkung für die directen Strahlen auf diese Weise aufgehoben, so galt dies auch, als das Aluminiumfenster dazwischen geschoben war, und zwar sowohl im centralen als auch im seitlichen Rohre. Dies wäre nicht der Fall, wenn v das eine Mal einen anderen Wert hätte wie das andere Mal, da ja die magnetische Ablenkung umgekehrt proportional zu v ist, während die elektrostatische umgekehrt proportional zu v^2 ist.

Um die Werte von v und ϵ/m auch in absolutem Maasse zu bestimmen, musste der Verlauf des Magnetfeldes, welches bei dem verhältnismässig grossen Abstand von 6 cm der beiden Spulen nicht homogen war, genau bestimmt werden. Zu dem Zweck wurden dieselben horizontal gelegt, wobei die Entfernung der beiden voneinander ebenfalls 6 cm betrug, und in diesen Zwischenraum eine bifilar aufgehängte 3 cm lange Spule, durch welche ein Strom von bekannter Stärke floss, gebracht. Aus der Ablenkung, welche dieselbe in den einzelnen Punkten des Magnetfeldes erlitt, konnte nach Stenger¹⁾ die Feldstärke berechnet werden.

Die empirische Formel:

$$H = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$$

gibt den Verlauf der Feldstärke mit hinreichender Genauigkeit. Dabei ist x vom Rande der Spule an gerechnet.

Ist z die gemessene magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen, x_0 der im Magnetfelde zurückgelegte Weg, so berechnet sich nach der streng abgeleiteten Formel von Hrn. S. Simon²⁾:

1) F. Stenger, Wied. Ann. 33. p. 312. 1883.

2) S. Simon. Wied. Ann. 69. p. 589. 1899.

$$\frac{s}{m} = \frac{v x_0}{\int_0^{x_0} dx \int_0^x H dx} \cdot \frac{1}{1 + \frac{x_0^2}{2} \int_0^{x_0} dx \left[\int_0^x H dx \right]^2 \over \left[\int_0^{x_0} dx \int_0^x H dx \right]^3}$$

Ist ferner E die Spannung der Hochspannungsaccumbatorenbatterie, x_a der im elektrostatischen Felde, x_1 der vom Eintritt ins Feld bis zum Schirm zurückgelegte Weg, s die elektrostatische Ablenkung, d der Abstand der Condensatorplatten, so ergibt sich

$$\frac{s}{m} = \frac{s v^2 d}{E x_a \left(x_1 - \frac{x_a}{2} \right)}$$

und aus beiden Gleichungen folgt:

$$v = \frac{E x_a \left(x_1 - \frac{x_a}{2} \right) \cdot x_0}{d \cdot s \int_0^{x_0} dx \int_0^x H dx} \cdot \frac{1}{1 + \frac{x_0^2}{2} \int_0^{x_0} dx \left(\int_0^x H dx \right)^2 \over \left[\int_0^{x_0} dx \int_0^x H dx \right]^3}$$

H wird durch den oben angegebenen Wert ersetzt, und die Integration ausgeführt.

Es war:

$$\begin{aligned} x_a &= 5, \\ x_1 &= 10,8, \\ E &= 1290 \cdot 10^8, \\ d &= 1,4, \\ s &= 0,5, \\ x_0 &= 1,55, \\ x_0 &= 9,5. \end{aligned}$$

Aus der experimentellen Bestimmung des Magnetfeldes ergab sich ferner:

$$A = 16,35,$$

$$B = 10,20,$$

$$C' = -0,60,$$

$$D = -0,0117.$$

Für diese Werte wird:

$$v = 0,703 \cdot 10^{10},$$

$$\frac{z}{m} = 0,645 \cdot 10^7.$$

Dies Resultat stimmt hinreichend mit den von Hrn. Lenard gefundenen Grössen überein.

Resultate.

1. Die Kathodenstrahlen werden von zur Erde abgeleiteten Metallflächen diffus reflectirt. Bei senkrechter Incidenz nimmt die Intensität der reflectirten Strahlen annähernd mit dem Cosinus des Emanationswinkel ab.

Bei schiefer Incidenz verhalten sich die einzelnen Metalle verschieden. Es ist bei Aluminium, Zink, Eisen und Kupfer das Maximum der Intensität der zurückgeworfenen Strahlen nach der Seite der spiegelnden Reflexion verschoben, während Platin, Silber und Gold am stärksten nach einer Richtung reflectiren, welche zwischen dem einfallenden Strahl und den Normalen der Metallfläche gelegen ist.

Für die erste Klasse von Metallen nimmt die Reflexion mit dem Incidenzwinkel deutlich zu, für die letztere etwas ab.

Bei senkrechter Incidenz nimmt das Reflexionsvermögen mit dem Atomgewicht zu, wie schon Hr. Starke nachgewiesen hat. Doch weicht von dieser Regel Zink ein wenig ab.

2. Die Absorption der Kathodenstrahlen in dünnen Blättchen ist in hohem Grade abhängig von der Spannung. *Der Absorptionscoefficient nimmt mit der Dicke der Fenster zu.*

Das Lenard'sche Gesetz, dass Blättchen, welche aus verschiedenen Metallen bestehen, aber gleiche Masse pro Flächeneinheit haben, denselben Bruchteil der auffallenden Strahlen absorbiren, gilt nur in erster Annäherung.

3. Die Zunahme des Absorptionscoefficienten mit der Dicke des Fensters kann nicht durch die Annahme erklärt

werden, dass die Teilchen beim Durchdringen des Metalles durch Reibung an den Moleculen an Geschwindigkeit verlieren und dadurch absorbirbarer werden; denn es konnte kein Unterschied der magnetischen und elektrischen Ablenkbarkeit eines Strahles gefunden werden, wenn er einmal direct von der Kathode kam, ein andermal ein Aluminiumfenster passirt hatte.

Auch die seitlich unter schieferm Winkel vom Fenster aus tretenden Strahlen verhielten sich ebenso wie die central senkrechten.

Es berechnete sich v zu $0,703 \cdot 10^{10}$, (s/m) zu $0,645 \cdot 10^7$.

Würzburg, Physikalisches Institut, Mai 1901.

(Eingegangen 26. Juni 1901.)

2. Wirkung der Magnetisirung auf den Dehnungsmodul; von Karl Tangl.

(Auszug aus den der ungar. Akad. d. Wissensch. am 22. Januar und 21. Mai 1900 vorgelegten Abhandlungen.)

Einleitung.

Die Wirkung des magnetischen Feldes auf die physikalischen Constanten der Körper bildete den Gegenstand vieler Untersuchungen. Aus diesen ist es bekannt, dass die Magnetisirung unter anderem auch die mechanischen Constanten beeinflusst; so kennen wir die Wirkung der Magnetisirung auf die Torsion (G. Wiedemann), die Längenänderung durch Magnetisirung (Bidwell u. a.) etc. Was den Dehnungsmodul anbelangt, führten die bisherigen Untersuchungen zu widersprechenden Resultaten. Während nämlich Wertheim¹⁾ und Tomlinson²⁾ gar keine Wirkung der Magnetisirung auf den Dehnungsmodul nachweisen konnten, fanden Byron B. Brackett³⁾ und J. S. Stevens⁴⁾, dass die Magnetisirung den Elasticitätsmodul vergrößert, Shakespear⁵⁾ dagegen, dass sie ihn verkleinert. Es schien mir lohnend die Frage von neuem zu untersuchen. Einer Aufforderung von Prof. Dr. R. Eötvös entsprechend unternahm ich die Untersuchung bereitwilligst, um so mehr da mir ein Apparat zur Verfügung stand, der zur genannten Untersuchung sehr geeignet schien.

Zur Messung verwendete ich dünne Drähte von ca. 0,1 mm Durchmesser.

1) G. Wertheim, Ann. de chim. et phys. (3) 12. p. 385—454. 1844; 23. p. 302—327. 1848.

2) H. Tomlinson, Phil. Trans. 179. p. 1—26. 1888.

3) Byron B. Brackett, Phys. Rev. 5. p. 257—284. 1897; Beibl. 22. p. 682. 1898.

4) J. S. Stevens, Phys. Rev. 11. p. 95—100. 1900; Phys. Zeitschr. 2. p. 233. 1900.

5) G. A. Shakespear, Phil. Mag. 47. p. 539—556. 1899; Beibl. 23. p. 908. 1899.

Der Grundgedanke der angewandten Methode ist folgender: Wird der Draht bei constanter Spannung magnetisirt, so verändert er seine Länge; wird er dagegen so magnetisirt, dass seine Länge constant bleibe, so ändert sich seine Spannung. Das Verhältnis beider Aenderungen ist proportional dem Elasticitätsmodul bei der angewandten Magnetisirung. Mit dem zu beschreibenden Apparate konnte ich sowohl die Längen- wie auch die Spannungsänderungen messen, mithin konnte ich damit entscheiden, ob sich der Modul durch Magnetisirung ändert oder nicht, und wie er sich ändert. Die Methode liefert keinen Wert des Moduls in unmagnetisirtem Zustande, mittels derselben konnte man nur die Frage entscheiden: wie ändert sich der Modul, wenn die Magnetisirung sich ändert.

Das Instrument, mit dem die Messungen ausgeführt wurden, dient seit dem Jahre 1895 im physikalischen Institut der hiesigen Universität zu verschiedenen Messungen und wurde stets für sehr verwendbar befunden. Im wesentlichen ist dasselbe eine Bifilarsuspension; die genauere Beschreibung giebt der erste Teil der Abhandlung.

I. Teil.

1. Messung verticaler Kräfte mit der Bifilarsuspension.

1. Wird die Bifilarsuspension aus der Ruhelage abgelenkt, so entsteht ein Drehungsmoment, das die Suspension in die Ruhelage zurückzuführen strebt. Das Drehungsmoment wird durch die Schwerkraft hervorgerufen, es liegt also nahe, die Bifilarsuspension auch zur Messung verticaler Kräfte zu verwenden.

Man könnte dabei ein dynamisches Verfahren anwenden: aus der Aenderung der Schwingungsdauer könnte man auf die Grösse der hinzutretenden verticalen Kraft schliessen.

Man kann aber auch statisch verfahren, indem man die Suspension durch eine constante Kraft ablenkt. Trägt z. B. die Suspension einen horizontalen Magneten, dann wird sie durch die erdmagnetische Kraft abgelenkt. Wenn jetzt eine neue verticale Kraft hinzutritt, so wird dadurch das Moment der Suspension geändert, das des Magneten nicht, die Suspension wird daher aus der früheren Gleichgewichtslage ab-

gelenkt. In dieser Anordnung verwendete den Apparat Prof. Dr. R. Eötvös im Jahre 1895 zu einigen Untersuchungen.

2. Die erdmagnetische Kraft kann natürlich durch eine andere, z. B. elastische ersetzt werden. Man kann dabei folgendermaassen verfahren: an das untere Ende der Bifilarsuspension wird ein einfacher Draht befestigt; letzterer trägt an seinem unteren Ende einen horizontalen Stab, dessen Drehungen durch einen fixen Stift gehemmt werden; der Stab kann sich dabei auf und ab bewegen. Wird nun die Bifilare oben tordiert, so wird dadurch der untere elastische Draht auch gedreht, da doch dessen unteres Ende keine Drehung ausführen kann. In der Gleichgewichtslage ist das Drehungsmoment der Bifilarsuspension entgegengesetzt gleich dem des elastischen Drahtes. Würde die Bifilarsuspension dabei um den Winkel φ , der elastische Draht um den Winkel ψ gedreht, so ist also die Bedingung des Gleichgewichtes:

$$(1) \quad \kappa \sin \varphi + \tau \psi = 0,$$

wo $\kappa = a^2/4lmg$ (a die Entfernung der beiden Fäden der Bifilarsuspension, l ihre Länge, m die Belastung, g die Beschleunigung der Schwere bedeutet).

Die Empfindlichkeit wird leicht ersichtlich durch folgende Formel gegeben:

$$(2) \quad \delta \varphi = \frac{\sin \varphi}{\frac{\tau}{\kappa} + \cos \varphi} \frac{\delta \kappa}{\kappa}.$$

3. Will man eine grosse Empfindlichkeit, so hat man den Nenner in (2) möglichst klein zu machen. Man wählt den elastischen Draht so, dass $\tau/\kappa < 1$ sei. Wird dann die Bifilare so weit gedreht, dass $\tau/\kappa + \cos \varphi = 0$ sei, so ist das Instrument labil. Der Apparat ist natürlich nur in der Nähe der labilen Lage zu gebrauchen. Derselbe wird jedoch nur dann gut verwendbar sein, wenn er noch ziemlich weit von der labilen Lage eine genügend grosse Empfindlichkeit besitzt.

Bei meinen Versuchen war eine solche Empfindlichkeit wünschenswert, dass 1 Milligramm bei einer Gesamtbelastung von 40 g wenigstens einen Ausschlag von 1 Min. gebe, dass heisst der Factor von $\delta \kappa/\kappa$ in (2) müsste ungefähr = 12 sein. Setzt man nun $\tau/\kappa = 0,1$, so wird der Apparat bei

$\varphi = 95^\circ 45'$ labil, bei $\varphi = 90^\circ$ ist jedoch der Factor nur = 10. Ist $\tau/x = 0,5$, so ist das Instrument bei $\varphi = 120^\circ$ labil; bei $\varphi = 115^\circ$ ist der Factor von $\delta x/x = 11$. Ist $0,5 < \tau/x < 1$, stehen die Verhältnisse noch ungünstiger.

Der Apparat war also in dieser Form nicht gut brauchbar.

2. Modificirte Form der Bifilarsuspension.

4. Indem ich die Form der Bifilarsuspension etwas änderte, befreite ich dieselbe von den besprochenen Mängeln. An die zwei Fäden der Suspension — gewöhnlich verwendete ich Platindrähte — lötete ich kleine, 0,5 mm dicke horizontale Stäbchen, sodass die Suspension wie eine kleine Leiter aussah (Fig. 1, *AB*); eine sehr oft gebrauchte Aufhängung hatte z. B. eine Länge von 60 cm; daran waren in je 2 cm Entfernung die Stäbchen gelötet, sodass die ganze Aufhängung in 30 gleiche Teile geteilt war. Diese Suspension konnte mit einigen Revolutionen gedreht werden, ohne dass sich die Fäden aufeinander wickelten.

Wir suchen die Empfindlichkeit der neuen Anordnung. Die Stäbchen sollen die Aufhängung in n gleiche Teile teilen; die Länge der ganzen Aufhängung sei l , ferner sei, wie früher, $x = \alpha^2/4l$ mg. Wird die ganze Bifilarsuspension um den Winkel φ , der untere elastische Draht dabei um den Winkel ψ tordirt, so ist jede Abstufung der Bifilare um φ/n gedreht, folglich ist die Gleichgewichtsbedingung

$$(3) \quad n x \sin \frac{\varphi}{n} + \tau \psi = 0.$$

Für die Empfindlichkeit folgt daraus:

$$(4) \quad \delta \varphi = \frac{n \sin \frac{\varphi}{n}}{\frac{\tau}{x} + \cos \frac{\varphi}{n}} \frac{\delta x}{x}.$$

5. Das Gleichgewicht ist labil, wenn $\cos \varphi/n + \tau/x = 0$, das heisst wenn der n -Teil so weit gedreht ist, wie früher die ganze Aufhängung. Es sei nun wieder wie früher $\tau/x = 0,1$; das Gleichgewicht wird labil bei $\varphi/n = 95^\circ$; nimmt man ferner die

genannte 30 teilige Aufhängung und wird sie viermal vollständig umgedreht, das heisst ist $\varphi/n = 48^\circ$, so ist

$$\delta \varphi = 29 \frac{\delta x}{x}.$$

Ist $\tau/x = 0,5$ und $\varphi/n = 48^\circ$, so ist

$$\delta \varphi = 17 \frac{\delta x}{x},$$

ist $\tau/x = \frac{2}{3}$ und $\varphi/n = 48^\circ$, so wird

$$\delta \varphi = 16 \frac{\delta x}{x}.$$

Der Apparat ist also empfindlicher als wir gewünscht haben und ist weit entfernt von der labilen Lage.

6. Zur experimentellen Prüfung dieser Folgerungen diene der in Fig. 1 dargestellte Apparat mit Weglassung des Drahtes EF und der Magnetisirungsspule; bei E war eine Schale zum Darauflegen von kleinen Gewichtstücken angehängt.

Die Bifilarsuspension AB (Fig. 1) war in einem metallenen Gehäuse an einem Torsionskopfe befestigt. T ist ein kleiner Spiegel, C ein horizontaler Stab mit verschiebbaren Gewichten zur Regulirung der Schwingungsdauer, CD der elastische Draht aus Platin, der ausser der Platte L den horizontalen Stab K trägt. Dieser reicht in eine feine horizontale Schlinge (Fig. 1, horizontaler Schnitt), die an ein festes Stativ gebunden ist. Durch die Schlinge ist die Drehung des Stabes in einer Richtung gehemmt, während er sich in verticaler Richtung frei bewegen kann. Wird der Torsionskopf gedreht, so wird dadurch auch der elastische Draht CD gedreht.

Die Länge AB betrug 60 cm, sie war in 30 Abstufungen geteilt; die Entfernung der Fäden war 0,5 cm. Die Fäden waren aus Platin. Betrug die Belastung 40 g, so war $\tau/x = 0,69$. Wird der Torsionskopf so weit gedreht, dass die Bifilarsuspension mit zwei vollständigen Umdrehungen gedreht ist, also $\varphi = 2,360^\circ$, $\varphi/n = 24^\circ$, so giebt (4)

$$\delta \varphi = 7,6 \frac{\delta x}{x}.$$

Daraus ergibt sich, dass 0,105 g bei 1975 mm Scalenentfernung einen Ausschlag von 39,0 Scalenteilen geben würde,

falls ein Scalenteil 2 mm beträgt. Thatsächlich ergaben zehn aufeinander folgende Versuche folgende Werte:

40,49
40,47
40,52
40,44
40,54
40,51
40,60
40,57
40,51
40,47

Mittel 40,51

Wird die Bifilare dreimal vollständig umgedreht, ist also $\varphi/n = 36$, so ist aus (4) ein Ausschlag von 61,3 Scalenteilen zu erwarten. Beobachtet wurden folgende Werte:

62,20
62,26
62,22
62,20
62,27
62,33
62,32
62,27
62,24
62,24

Mittel 62,26

Ist $\varphi = 4,360^\circ$, $\varphi/n = 48^\circ$, so ist nach (4) der Ausschlag gleich 85,2. Die beobachteten Ausschläge sind:

83,60
83,47
83,35
83,16
83,27
83,51
83,72
83,54
83,58
83,52

Mittel 83,47

Die Beobachtungen sind mit der Theorie in guter Uebereinstimmung; was die Sicherheit der Angaben betrifft, lassen sie nichts zu wünschen übrig.

II. Teil.

1. Die magnetische Längenänderung.

1. Will man mit dem beschriebenen Apparat magnetische Längenänderungen messen, so muss man vor allem danach trachten, dass die Längenänderung unmittelbar eine Gewichtsänderung bewirke. Dies kann man mittels folgender Einrichtung erreichen: Anstatt der Schale wird bei E der zu untersuchende Draht EF befestigt (Fig. 1); an diesem hängt der Glascylinder H , der teilweise in Quecksilber taucht; indem man den Glascylinder mehr oder weniger in das Quecksilber taucht, kann man die Belastung beliebig ändern. Wird der Draht EF magnetisirt, so ändert sich seine Länge; nehmen wir an, er verkürzt sich, dann hebt sich der Glascylinder etwas aus dem Quecksilber heraus, die Belastung der Bifilare wächst, es ändert sich ihre Gleichgewichtslage. Wird nun das Quecksilberniveau so weit gehoben, dass die Bifilare in die frühere Gleichgewichtslage zurückkehrt, so ist die Hebung des Quecksilberniveaus gleich der Verkürzung des Drahtes.

Denn kehrt die Bifilare in die ursprüngliche Gleichgewichtslage zurück, so ist ihre Belastung die gleiche geworden, Punkt E ist in derselben Höhe wie früher, nur das untere Ende des magnetisirten Drahtes hat sich gehoben eben so viel, als das Quecksilberniveau gehoben wurde.

2. Um so kleine Aenderungen des Quecksilberniveaus — höchstens 0,02 mm — bewerkstelligen und messen zu können, reichte in dasselbe ein verticaler Glascylinder von 14,85 mm Durchmesser, der mittels einer Mikrometerschraube verschoben werden konnte. Das Gefäss, in dem das Quecksilber sich befand, hatte einen Durchmesser von 173,5 mm. Bei den gegebenen Dimensionen musste der Glascylinder 2,904 mm gesenkt werden, um das Niveau 0,02 mm zu heben. Die Schraubenhöhe des Mikrometers betrug 0,323 mm; die Verschiebung des Glascylinders konnte also mit genügender Genauigkeit gemessen werden.

3. Bei den Versuchen mit Eisendraht war die Empfindlichkeit des Apparates folgende: Sank das Quecksilberniveau 0,000 307 mm, so gab der Apparat einen Ausschlag von 1 Scalenteil (2 mm), wenn der Scalenabstand 207,0 cm betrug.

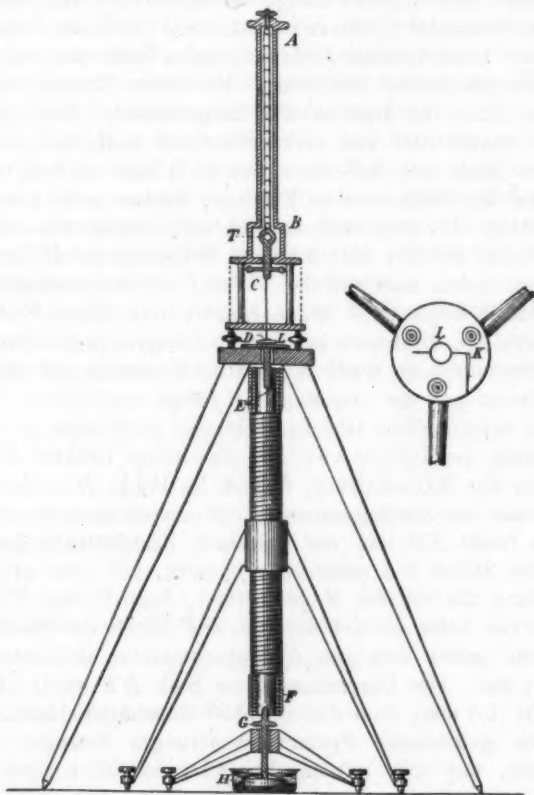


Fig. 1.

Da 0,1 Scalenteil noch gut schätzbar ist, so war noch eine Längenänderung von 0,00003 mm messbar. Diese Empfindlichkeit genügte, da die kleinste zu messende Längenänderung 0,004 mm betrug.

2. Die magnetische Spannungsänderung.

4. Kennt man ausser der Längenänderung infolge der Magnetisirung noch jene Spannungsänderung, die den Draht auf seine ursprüngliche Länge zurückführt, so kann man den Elasticitätsmodul (Dehnungsmodul) des Drahtes berechnen. Mit der beschriebenen Bifilarsuspension kann man auch jene Spannungsänderung bestimmen. Zu diesem Zwecke wird das untere Ende des Drahtes EF festgeklemt. Wird nun der Draht magnetisirt und verkürzt er sich z. B., so bleibt sein unteres Ende fix, das obere verschiebt sich nach unten und übt auf die Bifilare einen Zug aus, letztere giebt also einen Ausschlag. Die ursprüngliche Gleichgewichtslage kann dadurch hergestellt werden, dass man die Belastung der Bifilare verkleinert, indem man von der Platte L ein entsprechendes Gewichtstück wegnimmt. Dann kommt das obere Ende des magnetisirten Drahtes wieder in die ursprüngliche Höhe und das weggenommene Gewicht giebt die Spannungsänderung, die den Draht auf die ursprüngliche Länge zurückführt. Denn ist die ursprüngliche Gleichgewichtslage hergestellt, so ist die Spannung der Bifilare und des elastischen Drahtes dieselbe wie vor der Magnetisirung, folglich ist Punkt D in derselben Höhe wie vor der Magnetisirung. Nun steht zwar der magnetisirte Draht EF und der unterhalb der Platte L gelegene Teil des Stabes DE unter einer anderen, und zwar grösseren Spannung als vor der Magnetisirung, folglich liegt Punkt E um so viel tiefer, als sich der Stab DE infolge der Spannungszunahme (gleich dem von L weggenommenen Gewichte) verlängert hat. Der Durchmesser vom Stab DE wurde aber so gewählt (1,5 mm), dass dieser Fehler unmerklich bleibt.

Die gemessenen Spannungsänderungen betragen einige Gramme, was sehr gut messbar war, da 0,05 g einen Ausschlag von 1 Scalenteil gab.

3. Versuchsanordnung.

5. Der im I. Teil unter 6. beschriebene Apparat stand auf einem starken Dreigestell; er konnte mit Stellschrauben vertical gestellt werden.

Bei E wurde der zu untersuchende Draht EF (ca. 90 cm) angelötet. Unten trug derselbe mittels eines 2 mm starken Messingstabes den mit Blei ausgefüllten Glascylinder H , der teilweise in Quecksilber tauchte. Derselbe hatte einen Durchmesser von 90,0 mm, eine Höhe von 40 mm. An den Messingstab war eine Platte G gelötet. Bei den Spannungsversuchen wurde das unterhalb derselben befindliche feste Dreigestell so weit gehoben, dass Platte G darauf auflag, um die Unbeweglichkeit des unteren Drahtendes zu sichern.

Der Ausschlag wurde mit Scale und Fernrohr gemessen.

6. Den Draht EF umgab eine Magnetisirungsspule von 99,3 cm Länge, sodass sie den Draht an beiden Enden mit ca. 5 cm überragte. Sie bestand aus einer Glasröhre von 62,0 mm Durchmesser, die in vier Lagen mit 0,8 mm dickem Draht bewickelt war, in je 972 Windungen.

Ist l die Länge der Spule, a der Radius, n die Zahl der Windungen und i die Stromstärke, so ist in der Axe der Spule in der Entfernung x von der Mitte die Feldstärke:

$$H = \frac{2\pi n i}{l} \left[\frac{\frac{l}{2} - x}{\sqrt{a^2 + \left(\frac{l}{2} + x\right)^2}} + \frac{\frac{l}{2} + x}{\sqrt{a^2 + \left(\frac{l}{2} - x\right)^2}} \right].$$

Bei den gegebenen Dimensionen ergibt sich daraus für die Mitte der Spule

$$H = \frac{2\pi n i}{l} \cdot 0,998,$$

an den Enden des Drahtes EF aber

$$H = \frac{4\pi n i}{l} \cdot 0,918.$$

Bildet man folgenden Mittelwert:

$$\frac{1}{2\lambda} \int_{-\lambda}^{+\lambda} H dx,$$

wo 2λ die Länge des Drahtes ist, so ergibt sich dafür

$$\frac{4\pi n i}{l} \cdot 0,990.$$

Dieser Wert ist nur sehr wenig von dem im Mittelpunkt gültigen verschieden. Das Feld ist also als genügend homogen

zu betrachten, um aus der Inhomogenität des Feldes stammende ponderomotorische Kräfte vernachlässigen zu können.

7. Die Stromstärke in den einzelnen Schichten der Spule betrug ca. 10 Amp. Um störende Wärmewirkung auf den zu untersuchenden Draht auszuschliessen, war längs der Axe der Spule eine Messingröhre von 1 cm lichter Weite angebracht (in Fig. 1 nicht gezeichnet). Die Röhre umschloss den Draht *EF*. Der Raum zwischen der Röhre und der Spule war während der Dauer des Versuches mit schmelzendem Eis gefüllt. Diese Eisschicht schützte den Draht sehr gut gegen Erwärmung. Wurden nämlich zwei Schichten der Spule entgegengesetzt geschaltet, sodass der Strom kein magnetisches Feld erzeugte, so behielt die Bifilare ihre Gleichgewichtslage, wenn der Strom 20 sec lang geschlossen war. Während einer Messung war aber der Strom nie länger als 5 sec geschlossen.

Die Stromstärke wurde mit einem absoluten Galvanometer gemessen.

8. Der Gang der Versuche war folgender: Nachdem die Spule mit Eis gefüllt war, wurde der Draht *EF* mit der Bifilarsuspension verbunden. Bevor der Glaszylinder *H* mit dem Drahte verbunden oder der Draht unten festgeklemt wurde, hing ich so viel Gewicht an den Draht, als die gewünschte Belastung betrug. Die Gleichgewichtslage der Bifilare wurde notirt. Dann wurde das Gewicht weggenommen und der Draht mit dem Glaszylinder *H* verbunden bez. unten festgeklemt. Das Quecksilberniveau bez. der Dreifuss auf dem Platte *G* auflag, wurde dann so weit gesenkt, bis die Aufhängung in die notirte Gleichgewichtslage zurückkehrte. So war die Spannung immer dieselbe.

9. Die Beobachtungen wurden bei vier verschiedenen Magnetisierungen ausgeführt und zwar bei auf- und absteigender Magnetisirung. Bei jeder Messung war der Strom 5 sec lang geschlossen. Vor der eigentlichen Beobachtung wurde der Draht bei aufsteigender, dann bei absteigender Kraft magnetisirt.

Die Gleichgewichtslage wurde vor und nach sowie während der Magnetisirung aus Umkehrpunkten bestimmt; die Dämpfung war äusserst gering. Die Empfindlichkeit wurde bei jeder Versuchsreihe bestimmt, indem bei den Versuchen mit Längenänderung die Mikrometerschraube 4 oder 6 mal umgedreht

und
Versu
Platt
centr

wech
Quec
Was

liefer
Span

1
dass
ände
wurd
gesch
schla
magn
wurd
ohne
nun
zieh
Stell
in d

mess
6,64
2,19
Aus
mit

Verf
Län
Aen
sich

und der entsprechende Ausschlag gemessen wurde. Bei den Versuchen mit Spannungsänderung dagegen wurde auf die Platte *L* ein ringförmiges Gewicht möglichst vorsichtig und central gelegt und der Ausschlag beobachtet.

Das Quecksilber wurde sorgfältig gereinigt und oft gewechselt. Ausserdem erwies es sich als vorteilhaft, auf das Quecksilber schwach angesäuertes Wasser zu giessen. Das Wasser bedeckte ganz den Glaszylinder *H*.

Der Strom wurde vom städtischen Elektrizitätswerk geliefert; die Stromstärke nach Beobachtung der Längen- und Spannungsänderung gemessen.

4. Beobachtungen.

10. Vor den eigentlichen Messungen überzeugte ich mich, dass die Ausschläge nur von den Längen- bez. Spannungsänderungen herrühren. An Stelle des Eisen- oder Nickeldrahtes wurde *ceteris paribus* ein Platindraht gesetzt; wurde der Strom geschlossen, so gab der Apparat nicht den mindestens Ausschlag; auf die einzelnen Teile des Apparates wurde also keine magnetische Anziehung ausgeübt. Statt dem Glaszylinder *H* wurde an den Draht ein anderes Gewicht ganz frei angebracht, ohne in das Quecksilber zu tauchen. Die Magnetisirung gab nun keinen Ausschlag; auf den Draht wurde also keine Anziehung ausgeübt. Die Untersuchung ergab, dass die schiefe Stellung der Spule sowie die excentrische Lage des Drahtes in der Spule keinen Einfluss auf den Ausschlag habe.

Ferner untersuchte ich, ob der Ausschlag mit der zu messenden Kraft proportional sei. 3,027 g geben 54,8 Sct., 6,649 g dagegen 120,3 Sct. Das Verhältnis der Gewichte ist 2,197, das der Ausschläge 2,195. Sämtliche beobachteten Ausschläge blieben unter 130 Sct. Die Ausschläge sind also mit der Kraft proportional.

11. Sonach ist das Elektrizitätsmodul proportional dem Verhältnis der bei derselben Magnetisirung gemessenen, den Längen- bez. Spannungsänderungen entsprechenden Ausschlägen. Ändert sich dieses Verhältnis mit der Magnetisirung, so ändert sich auch der Modul, und zwar demselben proportional.

I. Nickeldraht.

12. Nach der Analyse von Hrn. W. Güll enthielt der Draht Spuren von Eisen; Kobalt war nicht darin.

Länge des Drahtes	900,2 mm
Durchmesser des Drahtes	0,143 mm
Belastung	100,0 g.

Folgende Tabelle enthält die beobachteten Ausschläge von elf nacheinander ausgeführten Beobachtungsreihen, unter l die den Längenänderungen, unter s die den Spannungsänderungen entsprechenden; H bedeutet die Feldstärke in abs. elektromagnetischen C.G.S.-Einheiten.

H	158	284	385	465	385	284	158
s	43,5	71,6	87,5	97,3	87,3	71,4	43,2
l	19,3	31,5	38,3	42,3	38,2	31,2	19,3
s	43,8	72,1	87,5	97,4	87,7	71,8	43,4
l	19,5	31,8	38,6	42,7	38,6	31,6	19,4
s	44,1	72,3	88,0	98,3	88,6	71,8	43,3
l	19,5	32,0	38,9	42,9	38,8	31,7	19,6
s	43,9	72,1	88,1	97,8	87,8	71,5	43,2
l	19,4	31,8	38,7	42,8	38,6	31,5	19,1
s	43,3	70,7	86,9	97,1	87,2	70,7	43,0
l	19,4	31,7	38,4	42,6	38,3	31,5	19,2
s	43,0	71,3	87,4	97,1	87,4	71,1	43,1

Die Ausschläge sind in Scalenteilen (2 mm) gegeben; der Scalenabstand betrug 207,0 cm. Die Ausschläge sind auf dieselbe Empfindlichkeit reducirt und zwar entspricht bei den Längenänderungen (l) 1 Sct. einer Verkürzung von 0,000381 mm; bei den Spannungsänderungen einer Spannungszunahme von 0,05711 g.

Das Verhältnis aus entsprechenden Ausschlägen von je zwei aufeinander folgenden Reihen ist dem Modul proportional. Da der Dehnungsmodul auf diese Weise in unmagnetischem Zustande nicht bestimmt werden kann, so können die Aenderungen des Moduls nur auf den $H=158$ entsprechenden Zustand bezogen werden. Dementsprechend ist das Modul bei $H=158$ gleich 1,000 gesetzt. Die Zahlen der nächstfolgenden Tabelle sind dem Verhältnisse s/l proportional, so zwar, dass die Zahlen der n^{ten} Reihe dem Verhältnisse s/l aus der n und

$n + 1^{\text{ten}}$ Reihe der vorherigen Tabelle proportional sind. So-
nach giebt die folgende Tabelle direct die Werte des Dehnungs-
moduls, bezogen auf den Modul bei $H = 158$, wie sie sich aus
den einzelnen Versuchsreihen ergeben.

H	158	284	385	465	385	284	158
E	1,000	1,009	1,014	1,020	1,014	1,015	0,993
	1,000	1,009	1,007	1,015	1,012	1,014	0,991
	1,000	1,010	1,010	1,016	1,012	1,012	0,996
	1,000	1,006	1,018	1,018	1,015	1,005	0,988
	1,000	0,999	1,010	1,013	1,010	1,001	0,977
	1,000	1,001	1,006	1,013	1,005	1,002	0,979
	1,000	1,002	1,006	1,010	1,006	1,003	1,000
	1,000	0,996	1,006	1,017	1,012	1,005	1,003
	1,000	0,999	1,014	1,021	1,016	1,005	1,003
	1,000	1,012	1,024	1,025	1,026	1,015	1,010
Mittel	1,000	1,004	1,012	1,017	1,013	1,008	0,995

II. Nickeldraht.

13. Der Draht war aus derselben Rolle wie der frühere.

Länge des Drahtes 901,5 mm
Durchmesser des Drahtes 0,148 mm
Belastung 100,0 g.

Folgende Tabelle giebt die Ausschläge, auf dieselbe
Empfindlichkeit reducirt wie früher.

H	158	282	383	471	383	282	158
l	21,1	34,1	41,1	45,1	40,8	33,6	20,7
s	48,5	78,7	95,4	105,2	94,7	77,9	47,9
l	20,8	33,7	40,6	44,4	40,4	33,4	20,4
s	48,1	78,1	94,9	104,3	94,1	77,3	47,3
l	20,6	33,4	40,2	44,1	40,0	33,0	20,4
s	48,5	78,6	94,8	105,1	94,7	77,8	47,7
l	20,9	33,7	40,6	44,6	40,5	33,4	20,7
s	48,7	78,9	95,1	104,9	94,7	77,0	47,5
l	20,9	33,7	40,5	44,6	40,2	33,5	20,7
s	48,8	79,2	95,8	105,4	95,0	78,4	48,1
l	20,8	33,7	40,5	44,3	40,3	33,4	20,7

Die folgende Tabelle enthält die Werte des Dehnungs-
moduls bezogen auf den Modul bei $H = 158$.

<i>H</i>	158	282	383	471	383	282	158
<i>E</i>	1,000	1,004	1,010	1,015	1,010	1,008	1,006
	1,000	1,001	1,007	1,016	1,005	1,000	1,006
	1,000	1,002	1,010	1,016	1,007	1,000	1,003
	1,000	1,001	1,011	1,013	1,008	1,005	0,993
	1,000	0,999	1,002	1,012	1,006	1,002	0,993
	1,000	1,005	1,006	1,012	1,007	1,004	0,993
	1,000	1,004	1,005	1,009	1,003	0,998	0,988
	1,000	1,004	1,007	1,009	1,011	0,995	0,988
	1,000	1,006	1,012	1,012	1,012	1,002	0,995
Mittel	1,000	1,003	1,008	1,013	1,007	1,001	0,996

Bei der Kleinheit der Schwingungsdauer — 2,5 sec — konnten die Umkehrpunkte höchstens auf 0,1 Sct. genau beobachtet werden, was im Modul einen Fehler von ca. 1 Proc. ausmachen kann. Thatsächlich sind aber die Abweichungen vom Mittel bedeutend kleiner, höchstens 1 Proc.

Jede Reihe zeigt ganz deutlich, dass der Dehnungsmodul mit der Magnetisirung wächst; steigt das magnetische Feld von 160 auf 470 C.G.S., so wächst der Modul um 1,5 Proc.

I. Eisendraht.

14. Der Draht bestand aus weichem Eisen. Bei der Magnetisirung zeigte sich durchweg Verkürzung, sie war aber bedeutend kleiner als bei Nickel, ungefähr die Hälfte. Das Eisen war ziemlich rein, es enthielt weniger als 0,5 Proc. Kohle und Silicium.

Länge des Drahtes 902,0 mm
 Durchmesser des Drahtes 0,128 mm
 Belastung 75,0 g.

Die reducirten Ausschläge waren:

<i>H</i>	159	286	385	473	385	286	159
<i>l</i>	13,7	21,3	25,7	28,1	25,5	21,1	13,1
<i>s</i>	28,0	44,3	53,5	58,9	53,6	44,2	27,8
<i>l</i>	13,6	21,1	25,6	28,2	25,5	21,1	13,3
<i>s</i>	28,6	45,3	54,0	59,2	53,7	44,8	28,1
<i>l</i>	13,8	21,6	26,1	28,8	25,9	21,5	13,6
<i>s</i>	28,7	46,1	55,6	61,0	55,2	45,9	29,1
<i>l</i>	13,7	21,6	25,9	28,6	25,8	21,5	13,5
<i>s</i>	28,5	45,4	54,7	60,3	54,6	45,1	28,2
<i>l</i>	13,5	21,3	25,8	28,2	25,7	21,2	13,4
<i>s</i>	28,2	45,0	53,9	59,1	53,5	44,5	28,2
<i>l</i>	13,5	21,1	25,5	28,3	25,5	21,0	13,3

Der Apparat war jetzt empfindlicher als früher; 1 Sct. entsprach einer Verkürzung von 0,000307 mm, bez. einer Spannungsvergrößerung von 0,04204 g. Die Aenderungen des Moduls ergeben sich zu:

H	159	286	385	473	385	286	159
E	1,000	1,017	1,019	1,026	1,029	1,025	1,038
	1,000	1,020	1,015	1,010	1,021	1,018	1,015
	1,000	1,020	1,003	0,998	1,001	1,009	1,005
	1,000	1,012	0,998	0,992	1,000	1,005	0,997
	1,000	1,026	1,024	1,018	1,024	1,026	1,028
	1,000	1,018	1,024	1,018	1,021	1,019	1,029
	1,000	1,011	1,016	1,013	1,017	1,009	1,005
	1,000	1,020	1,014	1,023	1,017	1,018	1,007
	1,000	1,011	1,000	1,003	1,004	1,005	1,007
	1,000	1,021	1,011	0,999	1,004	1,014	1,014
Mittel	1,000	1,018	1,012	1,010	1,014	1,015	1,015

II. Eisendraht.

Länge des Drahtes 899,0 mm
 Durchmesser des Drahtes 0,128 mm
 Belastung 75,0 g.

Die Werte der Ausschläge sind:

H	159	286	385	473	485	286	159
s	28,7	44,7	53,8	59,4	58,9	45,2	29,1
l	14,3	22,0	26,5	29,2	26,5	22,0	14,1
s	28,3	44,5	53,8	58,5	58,2	44,0	28,0
l	13,7	21,2	25,8	28,5	25,7	21,3	13,7
s	28,4	44,6	53,4	58,1	53,5	44,4	28,6
l	14,4	22,2	26,7	29,2	26,4	22,1	14,1
s	28,1	44,4	53,4	58,6	53,4	44,2	28,0
l	13,8	21,4	26,0	28,3	26,0	21,5	13,6
s	29,0	45,9	54,8	60,0	54,9	45,5	29,0
l	14,0	21,6	25,8	28,4	25,7	21,5	13,8
s	28,4	44,6	53,6	59,2	53,7	44,5	28,4

Die Werte des Dehnungsmoduls sind:

<i>H</i>	159	286	385	473	385	286	159
<i>E</i>	1,000	1,013	1,012	1,014	1,014	1,024	1,029
	1,000	1,023	1,016	1,012	1,012	1,011	1,004
	1,000	1,016	1,000	0,994	1,002	1,000	0,989
	1,000	1,015	0,998	1,000	1,004	1,006	1,007
	1,000	1,020	1,015	1,028	1,029	1,020	1,030
	1,000	1,025	1,025	1,029	1,037	1,025	1,018
	1,000	1,019	1,009	1,017	1,009	1,010	1,012
	1,000	1,021	1,003	1,009	1,005	1,007	1,015
	1,000	1,026	1,025	1,020	1,031	1,022	1,015
	1,000	1,018	1,024	1,028	1,030	1,020	1,014
Mittel	1,000	1,020	1,013	1,015	1,018	1,014	1,013

15. Da die Ausschläge kleiner als bei Nickel sind, findet man bei Eisen grössere Abweichungen vom Mittel als bei Nickel.

Das eigentümliche Verhalten des Eisens erhellt aber aus jeder Versuchsreihe. Bei $H = 286$ zeigt der Dehnungsmodul ein Maximum; bei stärkerer Magnetisierung nimmt dann der Modul ab. Wächst die Feldstärke von 159 auf 286, so nimmt der Modul um 1,9 Proc. zu, dann fällt der Modul um 0,7 Proc. und schwankt bei diesem Wert, wenn der Draht mit abnehmender Kraft magnetisiert wird.

Weder bei Nickel noch bei Eisen wurde eine remanente Längenänderung gefunden; die Gleichgewichtslage war nach der Magnetisierung dieselbe, wie vor derselben.

Was die Genauigkeit der Resultate anbelangt, so kann darüber der wahrscheinliche Fehler der Mittelwerte Aufschluss geben. Bei Nickel schwankt dieser zwischen 0,0005 und 0,0018; bei Eisen zwischen 0,0010 und 0,0028.

16. Die Aenderungen des Moduls konnten bestimmt werden, ohne den Modul selbst zu kennen. Da aber die Längen und Spannungsänderungen nach absolutem Maass bestimmt wurden, erlauben sie eine Bestimmung des Moduls in den gebräuchlichen Einheiten. So ergeben sich bei $H = 158$ folgende Werte des Moduls:

I. Nickeldraht 18 850	I. Eisendraht 20 000
II. „ 18 500	II. „ 19 400

Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, wurde der Modul im unmagnetischen Zustand nach der gewöhnlichen Methode bestimmt, indem die Verlängerung des Drahtes durch ein bekanntes Gewicht mit einem Kathetometer gemessen wurde.

Vom ersten Nickeldraht konnte nur $\frac{2}{3}$ des Drahtes verwendet werden, es ergab sich für den Modul der Wert 17 660; für den zweiten 18 100. Der zweite Wert passt sehr gut in die Reihe der Moduln bei Magnetisirung; der erste weniger gut; allerdings konnte nur $\frac{2}{3}$ des Drahtes zu letzterer Messung verwendet werden; es zeigte sich auch, dass der Durchmesser längs des Drahtes Aenderungen von 10 Proc. aufwies. Es ist also wohl möglich, dass zu dem kleineren Stück ein anderer mittlerer Durchmesser gehört, als zu dem ganzen Draht.

Der zweite Eisendraht ergab $E = 19\,230$, was sehr gut in die Reihe der Moduln passt. Der erste Eisendraht riss, sodass er nicht mehr verwendbar war.

17. Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass die Magnetisirung eine kleine, aber doch messbare Wirkung auf den Modul hat. Wertheim und Tomlinson haben gefunden, dass die Magnetisirung auf die Tonhöhe longitudinal schwingender Eisenstäbe keinen Einfluss hat, dass also der Modul ungeändert bleibt.

Wertheim giebt die Feldstärke nicht an; möglicherweise war sie zu klein, um eine nachweisbare Wirkung auszuüben. Tomlinson verwendete lange Eisenstäbe, die vor der Magnetisirung mit einem Monochord zusammen gestimmt wurden. Während der Magnetisirung konnte er keine Schwebungen wahrnehmen. Soweit aus seiner Abhandlung zu entnehmen ist, konnte die Schwingungszahl des Stabes ca. 900 betragen. Würden die für dünne Drähte gefundenen Resultate auch für dickere Stäbe gelten, so hätte der Stab mit dem Monochord während der Magnetisirung jede 2,5 Sec. eine Schwebung geben müssen. Da aber Tomlinson keine Schwebungen wahrnehmen konnte, ist es sehr wahrscheinlich, dass dickere Stäbe sich anders verhalten, als dünne Drähte. Dafür spricht auch das Resultat von Byron B. Brackett, wonach der Modul von stark magnetisirten Stäben nur um $\frac{1}{3}$ Proc. grösser wird. Shakespear fand, dass der Modul von 0,7 mm dickem Eisendraht durch die Magnetisirung kleiner wird. Seine diesbezüg-

lichen Messungen erwähnt er nur kurz in seiner Abhandlung und fügt hinzu, dass sie nicht zufriedenstellend waren.

Wertheim untersuchte die Frage auch in der Weise, dass er die durch eine bekannte Belastung hervorgerufene Verlängerung maass und zwar vor und während der Magnetisirung. Er fand, dass der Modul durch Magnetisirung kleiner wird. Bei seinen Versuchen achtete er aber nicht genügend auf die Constanz der Temperatur.

III. Teil.

Einfluss der Belastung.

1. Die mitgetheilten Resultate stehen mit denen anderer Beobachter zum Teil im Widerspruch. Allerdings untersuchten sie dickere Stäbe und Drähte als ich. Die Abweichung kann aber auch daher stammen, dass die Belastung eine andere war als bei meinen Versuchen. Dass die Belastung auf die magnetischen Aenderungen des Moduls einen Einfluss habe, ist aber sehr plausibel, da doch die Belastung die Magnetisirung beeinflusst (Villari'scher kritischer Punkt) und die Aenderungen des Moduls in erster Reihe wohl von der Magnetisirung abhängen. Die Versuche zeigten denn auch, dass die Wirkung der Magnetisirung auf den Dehnungsmodul ganz bedeutend von der Belastung abhängt.

2. Zur Untersuchung bediente ich mich derselben Methode wie früher, nur war der Apparat in der beschriebenen Zusammenstellung nicht wohl zu gebrauchen. Damit nämlich der Einfluss der Belastung klar hervortrete, war es notwendig, letztere in weiten Grenzen zu ändern, etwa von 100 g bis zu 1000 g. Selbst wenn die Bifilarsuspension solche Belastungen ertragen hätte, wäre die Empfindlichkeit so sehr verringert worden, dass der Apparat nicht zu gebrauchen gewesen wäre. Wie aus Formel (4) erster Teil ersichtlich, ist nämlich die Empfindlichkeit mit der Belastung nahe umgekehrt proportional.

3. Nach einigen Abänderungen am Apparat war es mir möglich, die Belastung bis zu 1000 g zu steigern, ohne die Empfindlichkeit zu beeinträchtigen. Der zu untersuchende Draht wurde unmittelbar an einem Körper befestigt, der in Quecksilber tauchte, dieser Körper dann an die Bifilarsuspension. Der hydrostatische Auftrieb compensirte zum Teil das Gewicht am Drahte, sodass die Belastung der Bifilare beliebig klein

gemacht werden konnte. Demgemäss wurde der in Fig. 1 dargestellte Apparat folgendermaassen abgeändert:

Die Bifilarsuspension und der elastische Draht HB und CD (Fig. 1) blieben unverändert. Zwischen dem elastischen Draht CD und dem Messingstab DE wurde ein Messingrahmen aus 3 mm starkem Draht eingeschaltet (Fig. 2). Wie aus Fig. 2 ersichtlich, war an dem Rahmen ein leerer Glaszylinder U befestigt, oben verschlossen. Dieser Cylinder tauchte ganz in

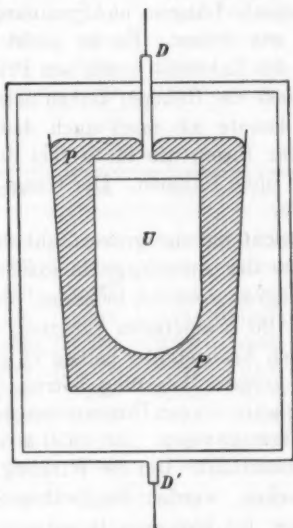


Fig. 2.

Quecksilber (schraffirter Teil); der Becher P , das Quecksilber enthaltend, war an das Gestell des Apparates befestigt. An dem Punkt D des Rahmens wurde der elastische Draht befestigt, an D' dagegen der Messingstab DE , der den zu untersuchenden Draht trug. Wurden die Dimensionen des Glaszylinders passend gewählt und das nötige Quantum Quecksilber in dasselbe gegossen, konnte man erreichen, dass der hydrostatische Auftrieb den Zug der Belastung des zu untersuchenden Drahtes zum Teil compensirte, sodass die ganze auf den Rahmen und auf die Bifilarsuspension nach unten wirkende Kraft ca. 40 g betrug, während die Belastung des zu untersuchenden Drahtes beliebig

gesteigert werden konnte. Ein Vorteil dieser Anordnung bestand darin, dass die Belastung der Bifilare, folglich die Empfindlichkeit immer dieselbe war. Der Rahmen wurde sorgfältig verfertigt, damit die beiden Punkte D und D' mit dem Schwerpunkte des verdrängten Quecksilbers in eine Gerade fielen, und so die verticale Stellung des Rahmens gesichert sei. Sonst blieb der Apparat unverändert. Platte L befand sich unterhalb des Rahmens.

4. Die magnetische Längen- und Spannungsänderung wurde ebenso gemessen wie früher. Es ist leicht einzusehen, dass die Einschaltung des Rahmens nichts am Princip der Methode ändert. Davon, dass der Rahmen keinen neuen systematischen Fehler einführe, konnte ich mich auch dadurch überzeugen, dass ich sowohl für Eisen, wie für Nickel dieselben Resultate erhielt wie früher ohne Rahmen. Der Gang der Versuche war derselbe wie früher.

5. Mit Rücksicht auf die grosse Zahl der Beobachtungen theile ich die Werte der Ausschläge in extenso nicht mit. Es wird vielleicht genügen, wenn ich bemerke, dass die Ausschläge zwischen 15 und 120 Scalenteilen variirten. Die kleinste Belastung, bei der ich beobachtete, betrug 75 g bei Eisen, 100 g bei Nickel. Die grösste Belastung betrug 900 g; eine noch grössere Belastung wäre bei den Dimensionen des Apparates nicht gut zu bewerkstelligen gewesen. Bei 1550 g riss der Eisendraht, bei 1300 g der Nickeldraht. Um die Wirkung der permanenten Deformation zu sehen, wurden die Drähte nach der grössten Belastung wiederum bei kleineren Belastungen beobachtet.

Um elastische Nachwirkungen möglichst auszuschliessen, wurde der Draht wenigstens einen Tag vorher mit dem Gewichte belastet, bei dem beobachtet wurde. Auch später, solange die Versuchsreihe nicht beendet war, blieb der Draht fortwährend unter derselben Belastung, er wurde davon nur auf einige Secunden befreit, die nötig waren, um den Draht in die Spule zu geben und mit dem unteren Glaszylinder zu verbinden.

III. Eisendraht.

Länge des Drahtes 901,0 mm, Durchmesser 0,13 mm.

Folgende Tabellen enthalten die Werte des Moduls, bezogen auf den Modul bei $H = 165$.

a) Belastung 75 g.

H	165	293	396	484	396	293	165
E	1,000	1,012	1,007	1,017	1,012	1,002	1,007
	1,000	1,022	1,010	1,003	1,000	0,990	0,995
	1,000	1,015	1,000	1,007	0,999	0,990	0,995
	1,000	1,020	0,995	1,005	1,006	1,008	0,995
	1,000	1,025	1,008	1,010	1,013	1,012	1,029
	1,000	1,020	1,005	1,004	1,000	1,005	1,029
	1,000	1,006	0,994	0,993	0,988	0,995	1,008
	1,000	1,013	1,002	1,000	1,000	1,000	1,014
	1,000	1,005	0,997	0,997	1,000	1,002	1,009
	1,000	1,015	1,000	1,003	1,005	1,012	1,009
Mittel	1,000	1,016	1,002	1,004	1,002	1,002	1,009

b) Belastung 500 g.

H	165	293	396	484	396	293	165
E	1,000	0,992	1,006	1,002	1,008	1,002	0,898
	1,000	0,987	0,996	0,994	0,995	0,986	0,983
	1,000	0,990	0,993	0,991	0,996	0,987	0,931
	1,000	0,985	0,988	0,993	0,993	0,985	0,987
	1,000	0,988	0,993	0,993	0,992	0,991	0,995
	1,000	0,989	0,997	0,993	0,992	0,992	0,995
	1,000	0,982	0,995	0,995	0,995	0,995	0,988
	1,000	0,983	0,983	0,995	0,986	0,990	0,981
	1,000	0,989	0,997	1,001	1,000	0,995	0,998
	1,000	0,991	0,998	1,008	1,005	0,992	0,997
Mittel	1,000	0,988	0,995	0,995	0,996	0,992	0,991

c) Belastung 900 g.

H	165	293	396	484	396	293	165
E	1,000	0,995	1,001	1,013	1,007	1,003	1,011
	1,000	0,999	1,006	1,009	1,007	1,001	1,002
	1,000	1,004	1,007	1,002	1,008	1,006	1,009
	1,000	1,002	1,004	1,002	1,008	1,012	1,013
	1,000	1,000	1,001	1,003	1,007	1,012	1,002
	1,000	1,007	1,007	1,008	1,010	1,014	1,004
	1,000	1,007	1,013	1,019	1,023	1,017	1,027
	1,000	0,995	0,999	1,008	1,005	0,993	1,017
	1,000	1,000	1,005	1,007	0,999	1,000	1,000
	1,000	1,002	1,010	1,010	1,010	1,007	1,000
Mittel	1,000	1,001	1,004	1,008	1,008	1,007	1,008

Hiernach wurde der Draht wieder bei 500 g, dann bei 75 g Belastung beobachtet. „500 g“ und „75 g“ soll bedeuten, dass die Beobachtung bei dieser Belastung nach der Maximalbelastung geschah.

d) Belastung 500 g'.

<i>H</i>	165	293	396	484	396	293	165
<i>E</i>	1,000	1,005	1,006	1,000	0,998	1,000	1,008
	1,000	1,006	1,014	1,003	1,009	1,019	1,027
	1,000	1,005	1,007	1,011	1,004	1,007	1,002
	1,000	1,000	0,998	1,009	0,998	0,983	0,985
	1,000	0,999	1,005	1,001	1,001	1,001	0,998
	1,000	0,999	1,001	0,993	0,990	0,999	0,993
	1,000	0,997	0,996	0,994	0,998	0,995	0,992
	1,000	0,997	1,004	1,003	1,012	0,997	0,996
	1,000	0,989	1,003	1,004	1,006	1,001	1,006
	1,000	0,999	1,001	1,007	1,008	0,995	1,002
Mittel	1,000	1,000	1,003	1,003	1,002	1,000	1,001

e) Belastung 75 g'.

<i>H</i>	165	293	396	484	396	293	165
<i>E</i>	1,000	0,996	1,014	1,019	1,003	0,990	0,998
	1,000	0,988	1,003	1,005	0,998	0,981	0,996
	1,000	0,983	0,996	0,995	0,998	0,976	0,997
	1,000	0,995	0,999	1,004	1,002	0,991	0,997
	1,000	0,992	0,988	0,998	0,992	0,990	0,997
	1,000	0,994	0,989	0,997	0,987	0,984	0,993
	1,000	0,995	0,994	0,999	0,987	0,987	0,990
	1,000	1,000	0,993	0,993	1,006	0,999	1,004
	1,000	1,003	1,001	1,008	1,014	1,003	1,010
	1,000	1,005	1,002	1,012	1,003	1,001	0,996
Mittel	1,000	0,995	0,998	1,003	0,999	0,990	0,998

6. Vergleicht man die erste Tabelle mit den früheren Beobachtungen, so ist die Uebereinstimmung genügend zu nennen; hier wie dort zeigt der Modul bei $H = 290$ ein Maximum; bei grösseren Magnetisirungen zeigen die früheren Beobachtungen kleinere Aenderungen. Man muss in Betracht ziehen, dass solche Abweichungen von einem Draht zum

anderen wohl möglich sind; ausserdem war der Apparat jetzt empfindlicher, ferner zeigen die früheren Beobachtungen eben bei $H=400$ und $H=460$ die grössten Schwankungen, grössere als bei den jetzigen.

Was die übrigen Tabellen betrifft, ist aus ihnen ersichtlich, dass sich das Verhalten des Eisendrahtes bei 500 g Belastung total verändert; das frühere Maximum verschwindet, an seine Stelle tritt ein ausgeprägtes Minimum, das aus jeder einzelnen Versuchsreihe klar hervortritt. Bei 900 g Belastung ist das Verhalten wieder anders geworden, indem der Modul langsam ansteigt. Nach dieser Maximalbelastung hat die Belastung weniger Einfluss auf die Aenderungen des Moduls: bei 500 g ist eine sanfte Steigung vorhanden, bei 75 g entwickelt sich ein schwaches Minimum. Daraus kann man schliessen, dass das Verhalten des Eisens hauptsächlich durch die permanente Deformation beeinflusst wird, da nach der grössten Belastung die Aenderungen des Moduls viel weniger von der Belastung abhängen.

7. Mit Rücksicht auf das sonderbare Verhalten des Eisens schien es wünschenswert, die Untersuchung auch bei 300 g und 700 g Belastung auszuführen. Die Mittelwerte dieser Beobachtungsreihen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

IV. Eisendraht.

Länge des Drahtes 901,0 mm, Durchmesser des Drahtes 0,13 mm.

H	Belastung				
	75	300	500	700	900
165	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
293	1,019	0,994	0,987	0,994	1,004
396	1,005	0,996	0,997	1,000	1,006
484	0,998	0,996	0,996	1,002	1,011
396	1,004	0,996	0,995	0,995	1,006
293	1,016	0,995	0,994	0,996	1,004
165	1,007	0,981	0,986	0,997	1,004

Mit dem Drahte III verglichen ist die Uebereinstimmung vorzüglich; bei 75 g Belastung allein sind etwas grössere Abweichungen vorhanden; sie sind von derselben Ordnung wie die zwischen I, II und III.

Grössere Abweichungen sind bei absteigender Magnetisierung vorhanden. Höchstwahrscheinlich hat die Dauer der Magnetisierung, überhaupt die ganze Vorgeschichte des Drahtes einen Einfluss auf diese Werte; darauf, dass die Vorgeschichte der Drähte möglichst gleich sei, wurde keine besondere Sorgfalt verwendet. Die Differenz in dem Modul bei auf- und

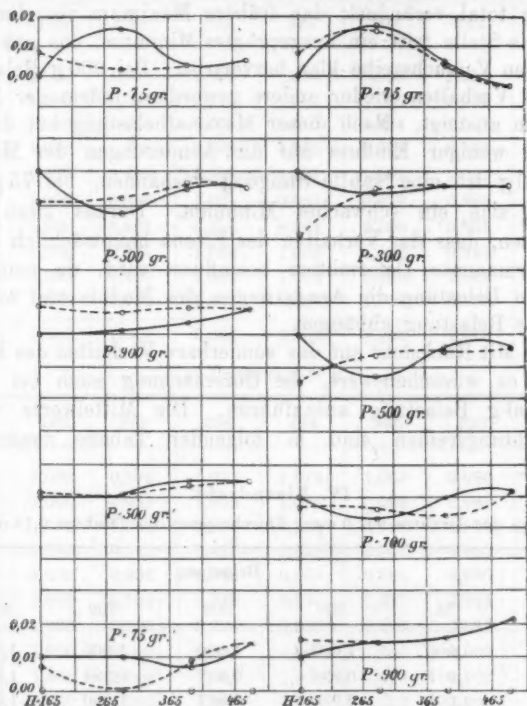


Fig. 8.

absteigender Magnetisierung macht es wahrscheinlich, dass der Draht erst nach mehrfachen solchen Magnetisierungen einen gewissen Endzustand annimmt. Es wäre angezeigt, die Untersuchung in dieser Richtung fortzusetzen.

Was die Werte bei 300 und 700 g betrifft, fügen sie sich sehr gut in die Reihe; sie zeigen den continuirlichen Uebergang aus einem Zustand in den anderen.

Nach der grössten Belastung konnte ich den Draht bei kleineren Belastungen nicht mehr beobachten, da er in zwischen riss.

Die Resultate sind in Fig. 3 graphisch dargestellt; Abscisse ist die Stärke des magnetischen Feldes, Ordinate die procentuelle Aenderung des Moduls bezogen auf seinen Wert bei $H = 165$; die punktirte Curve entspricht der absteigenden Magnetisirung.

III. Nickeldraht.

Länge des Drahtes 901,0 mm, Durchmesser des Drahtes 0,15 mm.

8. Die Resultate sind so zusammengestellt wie bei Eisen.

a) Belastung 100 g.

H	165	293	396	484	396	293	165
E	1,000	1,019	1,025	1,032	1,026	1,021	1,046
	1,000	1,010	1,012	1,008	1,012	1,004	1,010
	1,000	1,008	1,010	1,009	1,015	1,016	1,007
	1,000	1,008	1,010	1,015	1,005	0,996	1,014
	1,000	1,008	1,011	1,017	1,003	0,978	1,000
	1,000	1,012	1,025	1,020	1,020	1,006	1,000
	1,000	1,014	1,025	1,025	1,034	1,017	1,007
	1,000	1,010	1,018	1,025	1,033	1,016	1,020
	1,000	1,008	1,010	1,014	1,015	1,015	1,010
	1,000	1,012	1,007	1,008	0,999	1,006	0,990
Mittel	1,000	1,011	1,015	1,017	1,016	1,008	1,010

b) Belastung 500 g.

H	165	293	396	484	396	293	165
E	1,000	0,995	1,015	1,018	1,025	1,026	1,007
	1,000	1,005	1,015	1,016	1,015	1,012	0,993
	1,000	1,014	1,017	1,017	1,017	1,009	0,997
	1,000	1,003	1,003	0,998	1,004	1,001	0,996
	1,000	1,000	1,002	1,004	1,001	0,992	0,987
	1,000	1,000	0,998	1,006	0,999	0,983	0,987
	1,000	1,004	0,997	1,005	1,000	1,007	1,000
	1,000	1,003	1,008	1,014	1,010	1,011	1,007
	1,000	1,007	1,008	1,008	1,010	1,006	0,996
	1,000	1,017	1,014	1,023	1,015	1,018	1,021
Mittel	1,000	1,005	1,008	1,011	1,010	1,007	0,998

c) Belastung 900 g.

<i>H</i>	165	293	396	484	396	293	165
<i>E</i>	1,000	0,986	0,996	1,002	0,983	0,995	0,977
	1,000	0,984	1,026	1,023	1,021	1,006	1,017
	1,000	0,995	0,996	1,017	1,010	1,016	1,000
	1,000	0,970	0,956	0,981	0,985	0,990	0,973
	1,000	0,960	0,962	0,978	0,983	0,998	0,993
	1,000	0,965	1,001	1,010	1,004	1,021	1,021
	1,000	0,968	1,008	1,022	1,009	1,000	1,014
	1,000	0,986	0,992	1,003	0,999	0,995	1,035
	1,000	0,991	0,986	0,985	0,986	0,988	1,018
	1,000	0,967	0,976	0,974	0,962	0,965	0,983
Mittel	1,000	0,977	0,990	1,000	0,994	0,997	1,003

d) Belastung 500 g.

<i>H</i>	165	293	396	484	396	293	165
<i>E</i>	1,000	1,003	1,007	0,999	0,999	1,026	1,035
	1,000	1,005	1,000	0,998	1,007	1,029	1,052
	1,000	1,007	1,007	0,999	1,039	1,029	1,052
	1,000	1,005	1,008	0,997	1,018	1,011	1,000
	1,000	0,993	0,994	0,991	0,990	0,993	0,973
	1,000	0,097	0,995	0,984	0,983	0,985	0,973
	1,000	1,009	1,008	0,985	0,992	0,997	0,980
	1,000	1,003	0,997	0,993	0,995	1,005	0,997
	1,000	1,021	1,003	0,993	0,988	1,026	1,024
	1,000	1,027	1,015	0,998	1,003	1,034	1,028
Mittel	1,000	1,007	1,003	0,994	1,001	1,014	1,011

e) Belastung 100 g.

<i>H</i>	165	293	396	484	396	293	165
<i>E</i>	1,000	0,998	0,995	1,006	1,006	0,998	1,010
	1,000	0,998	1,000	1,011	1,006	1,000	1,004
	1,000	0,994	1,004	1,003	1,006	1,000	1,017
	1,000	0,989	1,002	1,002	0,998	0,998	1,010
	1,000	0,998	1,002	1,005	1,002	0,998	1,004
	1,000	0,996	1,004	1,009	1,006	1,000	1,000
	1,000	1,000	1,012	1,009	1,002	1,005	0,993
	1,000	0,997	1,008	1,004	1,014	1,002	1,000
	1,000	0,999	1,010	1,000	1,012	1,004	1,009
	1,000	0,993	0,996	1,012	0,998	0,997	1,000
Mittel	1,000	0,996	1,003	1,006	1,005	1,000	1,005

9. Vergleicht man die Tabellé a) mit dem I. und II. Nickel-draht, so findet man nur bei absteigender Magnetisierung grössere Abweichungen; es scheint, dass bei Nickel die Aenderungen des Moduls noch mehr von der Vorgeschichte des Drahtes abhängen, wie bei Eisen.

Bei 500 g wächst der Modul noch immer mit der Magnetisierung; bei 900 g tritt ein scharf ausgeprägtes Minimum auf. Wird die Belastung dann kleiner, so ändert sich der Modul wieder anders; bei 500 g tritt um $H = 293$ herum ein kleines Maximum auf, bei 100 g an derselben Stelle ein kleines Minimum. Fig. 4 stellt die Resultate graphisch dar.

10. Die wahrscheinlichen Fehler der Mittelwerte sind bei aufsteigender Magnetisierung viel kleiner wie bei absteigender. Der wahrscheinliche Fehler der Mittelwerte schwankt im ersten Falle zwischen 0,0010 und 0,0020. Bei aufsteigender Magnetisierung beträgt der grösste wahrscheinliche Fehler bei Eisen 0,0040, bei 75 g' Belastung und $H = 165$; bei Nickel 0,0100, bei 500 g' und $H = 165$.

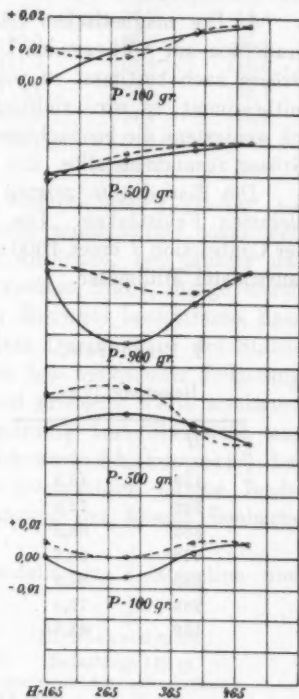


Fig. 4.

11. Will man die Aenderungen des Moduls mit anderen physikalischen Grössen in Zusammenhang bringen, so kommt in erster Reihe die Magnetisierung in Betracht. Eine einfache Beziehung konnte ich aus dem bisherigen Beobachtungsmaterial nicht finden. Vor allem müsste für die verwendeten dünnen Drähte die Magnetisierung bei derselben Feldstärke und derselben Belastung untersucht werden, wie die Aenderungen des Moduls.

IV. Anhang.

Die magnetische Längenänderung.

1. Die magnetischen Längen- und Spannungsänderungen brauchten zur vorliegenden Untersuchung nicht ihrer absoluten Grösse nach bestimmt zu werden. Dennoch wurden sie immer mitbestimmt; es wird vielleicht nicht uninteressant sein, wenn ich wenigstens die beobachteten Längenänderungen in absoluter Grösse zusammenstellte.

Die Eisendrähte zeigten nur Contraction, selbst bei den kleinsten Feldstärken. Die Tabellen geben die Mittelwerte der Contraction l eines 1000 mm langen Eisendrahtes in zehn-tausendstel Millimeter.

I. Eisendraht.

Belastung 75 g.

H	l
159	46,5
286	72,5
385	88,0
473	96,5
385	87,5
286	72,5
159	45,5

II. Eisendraht.

Belastung 75 g.

H	l
159	48,0
286	74,0
385	89,5
478	98,0
385	89,0
286	74,0
159	47,0

III. Eisendraht.

H	Belastung				
	75	500	900	500	75'
165	47,3	55,7	59,7	53,9	48,2
293	73,4	87,1	91,1	83,5	75,6
396	88,9	105,7	112,0	101,4	90,4
484	97,6	118,3	126,1	113,8	99,2
396	88,7	105,0	111,1	101,0	90,0
293	73,4	85,9	90,7	82,6	75,2
165	46,6	55,2	58,6	53,0	47,6

IV. Eisendraht.

H	Belastung				
	75	300	500	700	900
165	45,8	50,9	53,2	57,0	58,8
293	71,1	79,7	83,5	88,9	90,4
396	86,6	96,9	101,9	107,9	110,6
484	95,8	108,4	115,1	122,5	126,1
396	86,6	96,5	101,9	107,9	110,1
293	70,9	78,8	82,4	88,0	90,2
165	45,4	50,9	53,2	56,8	58,3

Bidwell¹⁾ und nach ihm andere fanden, indem sie dickere Eisenstäbe, Ringe, Ellipsoide untersuchten, dass sich Eisen bei kleiner Magnetisirung ausdehnt, bei grosser dagegen zusammenzieht. Die untersuchten Stäbe, Ringe waren mindestens 1—2 mm dick. Schon Bidwell beobachtete, dass die magnetische Dilatation mit dem Durchmesser des Stabes zugleich kleiner wird, dass ferner bei wachsender Belastung die Contraction früher eintritt und grössere Werte annimmt. Bei einem 0,7 mm starken Eisendrahte trat überhaupt nur Contraction auf.²⁾ Neuestens fand auch Shakespear³⁾ bei 0,7 mm dicken Eisendrähnen nur Contraction. Meine Beobachtungen dienen also zur Ergänzung der älteren Beobachtungen.

2. Bei Nickel fand ich ebenfalls nur Contraction und zwar folgende Werte.

I. Nickeldraht.
Belastung 100 g.

H	l
158	82
284	135
385	164
465	181
385	163
284	134
158	82

II. Nickeldraht.
Belastung 100 g.

H	l
158	88
284	143
385	172
465	188
385	171
284	141
158	87

- 1) Shelford Bidwell, Phil. Trans. 179. p. 205—230. 1888.
- 2) Shelford Bidwell, Proc. Roy. Soc. 47. p. 469—480. 1890.
- 3) Shakespear, Phil. Mag. 47. p. 539—556. 1899.

III. Nickeldraht.

H	Belastung				
	100	500	900	500	100
165	83,1	59,7	19,1	51,8	116,5
293	136,6	117,3	50,5	114,8	174,9
396	167,5	159,3	82,7	163,8	202,0
484	186,8	189,7	111,5	200,4	216,9
396	166,7	157,6	81,1	163,0	200,4
293	135,8	115,2	48,2	112,8	172,4
165	81,5	57,6	18,6	50,2	113,2

Die Zahlen geben die Contraction eines 1000 mm langen Drahtes in zehntausendstel Millimeter. Die Zahlen sind mit jenen von Bidwell in guter Uebereinstimmung.

Es ist ersichtlich, dass die Verkürzung ganz bedeutend von der Belastung abhängt. Bei geringer Magnetisirung wird die Contraction kleiner, wenn die Belastung wächst; bei grösserer wächst sie dagegen eine Zeit lang mit der Belastung in Uebereinstimmung mit Bidwell. Der Einfluss der permanenten Deformation tritt auch klar hervor. Bei Nickel ist der Einfluss der Belastung viel bedeutender als bei Eisen. Es ist sonderbar, dass dennoch bei Eisen der Einfluss der Belastung auf die Aenderungen des Moduls viel bedeutender ist, als bei Nickel.

Budapest, Mai 1901.

(Eingegangen 3. Juni 1901.)

3. Ueber Tripelpunkte; von G. Tammann.

Von den mannigfachen Tripelpunkten, die in grosser Anzahl in den Zustandsdiagrammen der Stoffe eine hervorragende Rolle spielen, war vor 4 Jahren nur eine Art realisirt worden, nämlich die den Schmelz- und Umwandlungspunkten bei kleinen Dampfdrucken entsprechenden Tripelpunkte. Zwar hat B. Roozeboom¹⁾ schon vor längerer Zeit auf Grund der von van't Hoff veranlassten genaueren Untersuchung Reichers²⁾ über die Richtung der Schmelz- und Umwandlungscurven des Schwefels auf die Existenz eines Tripelpunktes, in dem geschmolzener Schwefel mit rhombischen und monoklinen im Gleichgewicht sich befindet, hingewiesen, doch wurde die Lage desselben erst später genauer festgestellt, nachdem es gelungen war, die Schmelz- und Umwandlungscurven zu sehr bedeutend höheren Drucken als bisher zu verfolgen.

Gleich anfangs stellte sich bei der Verfolgung der Schmelzcurven heraus, dass die meisten Stoffe in einem Zustandsgebiet von gegen 100° über ihrem Schmelzpunkt und im Druckintervall von 0 bis 4000 und 5000 kg pro 1 qcm in mehreren polymorphen Formen auftreten. Wir haben also den Polymorphismus nicht als eine specielle Eigentümlichkeit einiger weniger Stoffe zu betrachten, sondern als eine allgemeine Eigenschaft des Stoffes.

Auf die weite Verbreitung des Polymorphismus hat der Verfasser auch früher bei Gelegenheit der Untersuchung der Kernzahl in unterkühlten Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur hingewiesen. Es hatte sich damals ergeben, dass wenn eine Flüssigkeit sich weit unter ihren Schmelzpunkt unterkühlen lässt, dann fast immer mehrere, voneinander ihrem Aussehen und ihrer Krystallisationsgeschwindigkeit nach ver-

1) B. Roozeboom, *Réueil des Travaux d. Pays.-Bas.* 6. p. 315. 1887.

2) Th. Reicher, *Zeitschr. f. Krystallographie* 8. p. 593. 1883.

schiedene, Kerne verschiedener polymorpher Krystalle sich bilden.

Die Thatsache der allgemeinen Verbreitung des Polymorphismus verursacht das Auftreten einer Menge von Tripelpunkten in den Zustandsdiagrammen. Infolge dessen ist es bei der Ausarbeitung solcher Diagramme, in denen der Stoff eine höhere Ordnung des Polymorphismus besitzt, von grosser Wichtigkeit, allgemeine Regeln über die Lage der Schmelz- und Umwandlungscuren in einem Tripelpunkt zu besitzen, da solche Regeln eine erwünschte Controle der directen Versuchsergebnisse ermöglichen. Die Regeln von Moutier-Duhem¹⁾ sowie die von L. Natanson²⁾ und E. Riecke³⁾ ermöglichen aber eine Controle erst dann, wenn ausser der Richtung der Gleichgewichtscuren noch ein Teil der Volumenänderungen oder der Schmelzwärmen gegeben ist, sie sind daher in praxi gewöhnlich nicht anwendbar. Man kann aber zu einer allgemeinen Regel über die Lage der Schmelz- und Umwandlungscuren in Tripelpunkten gelangen, bei deren Anwendung die Kenntniss der Volumenänderungen und Umwandlungswärmen nicht erforderlich ist. Diese Regel hat sich mir seit Anfang des Jahres 1899 nützlich bei der Aufsuchung von Umwandlungs- und Schmelzcurven, sowie bei der Controle von Zustandsdiagrammen erwiesen. Die Regel lautet: die Verlängerung einer Curve absolut stabiler Gleichgewichte über einen Tripelpunkt hinaus fällt immer zwischen zwei Curven absolut stabiler Gleichgewichte. Diese Regel kann nach den Methoden von J.W. Gibbs in folgender Weise abgeleitet werden.

1. Werden im Volumenentropie-Diagramm für die Masseneinheit jeder der drei im Tripelpunkte bei der Temperatur T_0 und dem Drucke p_0 coexistirenden Phasen die Volumen und Entropien eingetragen, so erhält man die Punkte 1, 2 und 3, welche die Ecken des Fundamentaldreieckes bilden (Fig. 1a). Alle möglichen Zustände eines Stoffs, die derselbe, in drei Phasen verteilt, bei Aenderung des Volumens annehmen kann, werden durch Punkte, die in die Dreiecksfläche fallen, dar-

1) P. Duhem, *Mechanique chimique* 2. p. 93. 1898 und *Zeitschr. f. phys. Chem.* 8. p. 367. 1891.

2) L. Natanson, *Wied. Ann.* 42. p. 178. 1891.

3) E. Riecke, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 6. p. 411. 1890.

gestellt. Wird durch Volumenänderung die Menge einer Phase gerade zum Verschwinden gebracht, so wird der Zustand des jetzt in zwei Phasen verteilten Stoffs durch einen Punkt auf einer der Dreiecksseiten dargestellt.

Ändert sich die Temperatur, so ist ein Gleichgewicht des Stoffs bei einer Verteilung desselben in drei Phasen nicht mehr möglich, es sind dann bei drei verschiedenen Drucken Gleichgewichte mit je zwei Phasen realisierbar. Diese Gleichgewichtszustände zweier Phasen werden durch drei in die ηv -Ebene fallenden Ebenen, begrenzt von je zwei Curven, die in die Endpunkte je einer Dreiecksseite treffen, dargestellt. Je zwei Punkte der beiden die Streifen begrenzenden Curven, verbunden durch eine Gerade, geben das Zweiphasengleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck. Die Lage des Punktes auf der Geraden, die das Gleichgewicht darstellt, giebt die Menge des Stoffs in jeder der Phasen an. Diese Geraden sind in der Nähe jeder der Dreiecksseiten diesen parallel, und die drei Gleichgewichtsflächen verlassen die drei Dreiecksseiten in Richtungen senkrecht zu den Dreiecksseiten.

Überträgt man das Gleichgewichtsdiaagramm aus der ηv -Ebene in die Tp -Ebene, so schrumpft das Dreieck 1, 2, 3 in der Tp -Ebene zu einem Punkt und die Streifen der Zweiphasengleichgewichte zu Linien zusammen. Es fragt sich nun, in welcher Beziehung die Richtungen der Gleichgewichtscurven auf der Tp -Ebene zu den Richtungen der Gleichgewichtsflächen in der Nähe der Dreiecksseiten auf der ηv -Ebene stehen. Die Richtung einer Dreiecksseite ist durch den Quotienten $\Delta\eta/\Delta v$ gegeben, dieser ist gleich der Tangente des Winkels, den die Dreiecksseite mit der v -Axe bildet. $\Delta\eta$ ist aber gleich der entsprechenden Umwandlungswärme R , gemessen in mechanischem Maasse, dividirt durch die Temperatur des Tripelpunktes. Demnach folgt

$$\frac{\Delta\eta}{\Delta v} = \frac{R}{T_0 \Delta v} = \left(\frac{dp}{dT} \right),$$

und für die Richtung der senkrecht die Dreiecksseiten verlassenden Gleichgewichtsebenen

$$-\frac{\Delta v}{\Delta\eta} = \left(\frac{dT}{dp} \right).$$

Will man den beiden Coordinatensystemen ηv und Tp die Eigenschaft geben, dass vom Nullpunkt derselben v und p in derselben Richtung wachsen, so ist zu beachten, dass einer Aenderung von v eine Aenderung von p mit dem entgegengesetzten Vorzeichen entspricht. Dann ergibt sich:

$$\frac{\Delta v}{\Delta \eta} = - \left(\frac{dT}{dp} \right).$$

Oder errichtet man auf den Seiten des Dreiecks Senkrechte, die vom Dreieck aus ausstrahlend in einem beliebigen Punkte innerhalb desselben sich treffen, und druckt nach einer Drehung von 180° um die η -Axe dieses Liniensystem auf der Tp -Ebene ab, so erhält man die Richtung der Gleichgewichtscurven im Tp -Diagramm.

Jene Stücke der Senkrechten bis zum Punkte, in dem sie sich treffen, entsprechen den Gleichgewichtscurven absoluter Stabilität, ihre Verlängerungen über diesen Punkt hinaus sind zum Teil realisierbar, aber von nicht absoluter Stabilität. Da die Verlängerung einer der Senkrechten über den Schnittpunkt der drei Senkrechten hinaus immer zwischen zwei andere Senkrechte fallen muss, so folgt auch, dass im Tp -Diagramm die Verlängerung einer der absolut stabilen Gleichgewichtscurven über den Tripelpunkt hinaus, wobei sie die absolute Stabilität verliert, zwischen zwei absolut stabile Gleichgewichtscurven fallen muss. Dieser Satz war zu beweisen.

In dem Falle, in welchem es sich um zwei Schmelzcurven und eine Umwandlungscurve handelt, nimmt dieser Satz folgende Specialform an: die Schmelzcurve, die bei Temperaturen oberhalb des Tripelpunktes absolut stabile Gleichgewichte darstellt, kann nur steiler verlaufen, einen grösseren dT/dp -Wert haben, als die andere Schmelzcurve. Infolge dessen kann eine Krümmung der Schmelzcurven zur Druckaxe ihren Grund nie im Auftreten neuer polymorpher Modificationen haben.

Jetzt folgt auch unmittelbar der Satz von Duhem. Da für die grösste Volumendifferenz $\Delta \eta / \Delta v$ den kleinsten Wert hat, so wird im Tripelpunkt vor allen anderen Gleichgewichtscurven die der grössten Volumendifferenz entsprechende Gleichgewichtscurve den grössten dT/dp -Wert, also den steilsten Verlauf, haben. Folglich wird ein Punkt, der sich parallel der p -Axe bewegt, von den drei Gleichgewichtscurven und

ihren Verlängerungen nicht absolut stabiler Stabilität immer an zweiter Stelle die Curve, der die grösste Volumenänderung zukommt, schneiden.

2. Die Gleichungen, welche die Volumenänderungen und Umwandlungswärmen in einem Tripelpunkte verbinden, sind folgende:

$$(1) \quad \Delta v_{12} + \Delta v_{23} - \Delta v_{13} = 0.$$

Vollzieht man also in einem Tripelpunkte einen Kreisprocess, indem man die Masseneinheit des Stoffs, die sich ursprünglich in der Phase 1 befindet, in die Phase 2, dann in die Phase 3, und schliesslich in die Phase 1 überführt, so ist die Summe der äusseren Arbeiten bei diesem isothermen und isobaren Kreisprocess, wenn Gleichung (1) gilt, gleich Null. Daraus folgt für die Umwandlungswärmen die Gleichung:

$$(2) \quad R_{12} + R_{23} - R_{13} = 0.$$

Ferner gelten die Gleichungen:

$$(3) \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{12} = \frac{\Delta v_{12} T_0}{R_{12}}, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{23} = \frac{\Delta v_{23} T_0}{R_{23}}, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{13} = \frac{\Delta v_{13} T_0}{R_{13}}.$$

Sind je zwei der Δv - und R -Werte bekannt, so ist das Fundamentaldreieck bestimmt und auch die dT/dp -Werte können construiert werden. In praxi ist es aber viel leichter die Richtung einer Gleichgewichtscurve zu bestimmen, als die Bestimmung einer Volumenänderung oder Umwandlungswärme besonders bei höheren Drucken auszuführen. Sind die dT/dp -Werte bekannt, so ist damit eine Schar von Dreiecken, die dem Fundamentaldreiecke ähnlich sind, construirbar. Ist ferner noch ein Δv -Wert, oder, was seltener vorkommt, ein R -Wert bekannt, so ist das Fundamentaldreieck bestimmt; dann können alle übrigen Δv - und η - bez. R -Werte direct im Diagramm abgelesen werden.

3. Um eine leichte Uebersicht über die Beziehungen der Gleichgewichtscurven zum Fundamentaldreieck zu geben, sind für drei Fälle die Fundamentaldreiecke auf den ηv - und die Gleichgewichtscurven auf den Tp -Ebenen construiert worden (vgl. Figg. 1a bis 3b).

Auf den TP -Ebenen sind die Richtungen der Curven absolut stabilen Gleichgewichts im Tripelpunkt durch voll ausgezogene Linien gegeben, während ihre Verlängerungen über

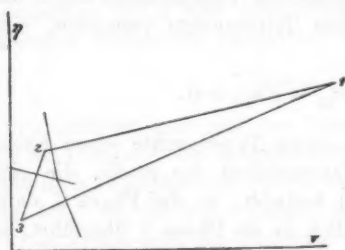


Fig. 1a.

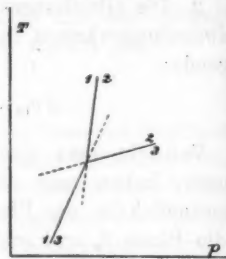


Fig. 1b.

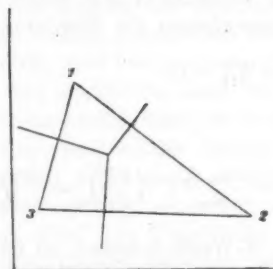


Fig. 2a.

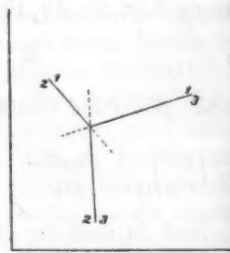


Fig. 2b.

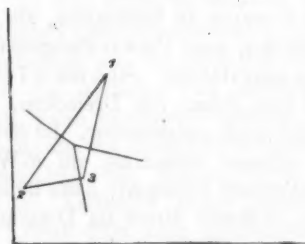


Fig. 3a.

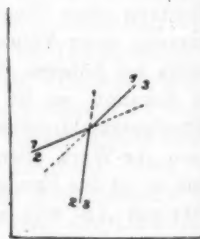


Fig. 3b.

den Tripelpunkt hinaus punktirt worden sind. Die Dimensionen der Fundamentaldreiecke sind zum Teil nicht ganz entsprechend den realen Verhältnissen wiedergegeben, worauf auch das Fehlen eines Maassstabes hinweist.

Das erste Paar der Diagramme soll das Fundamentaldreieck und die Lage der Gleichgewichtscurven im Tripelpunkt für den Fall, dass die Zahlen 1, 2 und 3 Dampf, Flüssigkeit und Krystall bezeichnen, wiedergeben. In den meisten dieser Fälle würden aber, wenn die Dreiecksseite (2 3) die gezeichnete Länge beibehält, die beiden anderen Dreiecksseiten viel länger als im Diagramm werden. Infolge dessen wird auch der Winkel, den die beiden Gleichgewichtscurven (1 2) und (1 3) bilden, viel kleiner werden. Bekanntlich ist dieser Winkel in den meisten Fällen so klein, dass es schwierig ist, den Knick beim Uebergang von der Dampfspannungscurve der Flüssigkeit zu der des Krystalles nachzuweisen. Man hätte sich diesen Nachweis erheblich erleichtern können, wenn man Stoffe untersucht hätte, deren spezifisches Dampfvolumen im Tripelpunkt möglichst klein ist, z. B. PH_4Cl .

Dieses Diagramm bringt ferner noch die Lage der Gleichgewichtscurven in einer Reihe von Tripelpunkten zur Anschauung, bei denen zwei Arten von Krystallen mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht sind. Der Curve (2 3) entspricht dann die Umwandlungscurve beider Krystallarten und die Curven (1 2) und (1 3) den Schmelzcurven beider Krystallarten. Solche Tripelpunkte sind früher bei der Kohlensäure und beim Trimethylcarbinol realisirt worden. Man findet die näheren Angaben nebst den realen Tp -Diagrammen in einer früheren Arbeit.¹⁾

Eine andere Art von Tripelpunkten wird durch die Diagramme 2a und 2b veranschaulicht, welche die Verhältnisse beim Tripelpunkt für Wasser (1), gewöhnliches Eis (2) und das Eis III (3) wiedergeben. Diesem Tripelpunkt ganz analog ist der für Wasser, gewöhnliches Eis und Eis II. Reale Diagramme hierüber findet man in einer vor kurzem erschienenen Abhandlung.²⁾ Ein fernerer Beispiet findet sich beim Jodsilber. Die Curve (1 2) würde der Umwandlung des gelben ins rote Jodsilber entsprechen, die Curve (2 3) der Umwandlung des gelben Jodsilbers in eine über 3000 kg stabile

1) Wied. Ann. 68. p. 570 u. 629. 1899.

2) Ann. d. Phys. 2. p. 5 u. 17. 1900.

Modification, während die Curve (13) noch nicht realisirt worden ist.¹⁾ Ein Fall, in dem die Umwandlungcurve (2 3) bei sonst analogen Verhältnissen mit steigender Temperatur von kleineren zu höheren Drucken geht, kommt beim Ammoniumnitrat vor.²⁾

Während bei den obigen Fällen eine mit steigender Temperatur zu höheren Drucken steigende Schmelzcurve beim Tripelpunkt in eine Schmelzcurve und eine Umwandlungcurve auseinanderfällt, kommt auch der entgegengesetzte Fall, den das Diagramm 3 veranschaulicht, vor. Beispiele für diesen Fall findet man beim Schwefel³⁾, bei der Essigsäure und dem Jodmethylen in der folgenden Arbeit. Fälle, bei denen *ceteris paribus* die Umwandlungcurve (2 3) mit steigender Temperatur zu kleineren Drucken geht, sind bisher noch nicht aufgefunden worden.

Von den Gleichgewichtscurven im Tripelpunkt können nicht zwei Curven zusammenfallen, z. B. eine Schmelzcurve mit einer Umwandlungcurve, da sonst auch die dritte Gleichgewichtscurve mit ihnen zusammenfallen, und die Gleichung

$$\frac{\Delta v_{12}}{R_{12}} = \frac{\Delta v_{23}}{R_{23}} = \frac{\Delta v_{13}}{R_{13}}$$

gelten würde. Die Thatsache, dass diese Gleichung in keinem Tripelpunkt besteht, beweist, dass die Aenderung der potentiellen Energie der Molecüle bei der Krystallisation in keinem engeren Zusammenhang mit der Volumenänderung während derselben steht.

Dagegen wäre es möglich, dass wenn die Volumen der Flüssigkeit und des Dampfes wie ihre Entropien gleich werden, ein Krystall mit beiden Phasen im kritischen Punkt der Flüssigkeit im Gleichgewicht sich befinden könnte. Es würde dann, wie sich leicht ableiten lässt, die Schmelzcurve in einem Knick an den Endpunkt der Dampfspannungscurve ansetzen, doch die Wahrscheinlichkeit eines solchen Zusammentreffens ist sehr gering.

1) Wied. Ann. 63. p. 645. 1899.

2) l. c. p. 670.

3) l. c. p. 633.

Durchschneidet eine Schmelzcurve die durch den kritischen Punkt der p -Axe gelegte Parallele, so liegt kein Grund für eine plötzliche Richtungsänderung der Schmelzcurve vor. Es ist mir gelungen, die Schmelzcurve des Phosphoniumchlorids über jene Linie hinaus, also ins hyperkritische Gebiet zu verfolgen. Krystalle sind also, wie es schon die Untersuchung der Kohlensäure¹⁾ wahrscheinlich machte, auch im hyperkritischen Zustandsgebiet realisirbar.

1) Wied. Ann. 68. p. 569. 1899.

(Eingegangen 7. Juni 1901.)

4. Zwei Zustandsdiagramme; von R. Hollmann und G. Tammann.

(Hierzu Taf. I.)

In dieser Arbeit sind die Schmelz- und Umwandlungscurven zweier Stoffe, des Jodmethylen und der Essigsäure, mitgeteilt. Das Zustandsdiagramm des Jodmethylen giebt die nicht ganz einfachen Verhältnisse eines Stoffes, der im untersuchten Zustandsfelde tetramorph ist. Die Essigsäure ist in diesem Zustandsfelde dimorph.

Will man bei Aufstellung von realen Zustandsdiagrammen die Untersuchung auf grössere Stücke der T, p -Ebene ausdehnen, so ist man der stärkeren Drucke wegen auf Stahlgefässe angewiesen. Durch Verwendung dieser ist man verhindert, den Stoff während seiner Umwandlung bez. Schmelzung direct zu sehen und gezwungen, sich auf die Feststellung von Volumenänderungen zu beschränken. In diesem Umstande ist jedenfalls kein Mangel des früher eingehender beschriebenen Verfahrens zur genauen und einwandfreien Bestimmung von Gleichgewichtsdrucken bei constanter Badtemperatur zu sehen. Dagegen ist es schwierig, manchmal unmöglich, aus Aenderungen optischer Eigenschaften eines Stoffes, der sich in einem Glasrohr befindet, auf Zustandsänderungen zu schliessen. Noch schwieriger aber ist es unter solchen Umständen, bei constant erhaltenem Druck auch bei langsamer Temperaturänderung den Eintritt der Zustandsänderungen der Autopsie nach zu beurteilen. Auch wenn man hierbei sehr vorsichtig manipulirt, wie R. Bunsen zuerst vor 50 Jahren, so würde doch der Fehler einer Temperaturbestimmung auf einige $0,1^\circ$ steigen können. Der Umstand, dass bei grösseren Drucken die Vacuolenbildung zwischen den einzelnen Krystallen, die uns unter ge-

wöhnlichen Bedingungen der Krystallisation das Krystallisirte vom Flüssigen so leicht zu unterscheiden ermöglicht, nicht eintritt, macht die manchem so erwünschte directe Beschauung des sich umwandelnden Stoffs recht wertlos.

Aber auch ausser der Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke selbst hat man bei der Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen, bei der der Stoff sich im Stahlgefäss der directen Besichtigung entzieht, noch einige Indicien, die das Diagramm zum Schluss unanfechtbar machen können.

1. Solange man es bei der Aenderung von T und p mit dem Gleichgewicht derselben Phasen zu thun hat, und der dT/dp -Wert der Gleichgewichtscurve sich nicht erheblich ändert, geht das Zurückfallen oder -steigen des Druckes, das durch die Volumenänderung bei der Zustandsänderung verursacht wird, mit fast derselben Geschwindigkeit vor sich, weil die bisher untersuchten Zustandsänderungen, auch wenn sie in der Umwandlung von verschiedenen Krystallen ineinander bestehen, sich nach Maassgabe des Wärmezufusses oder Wärmeabflusses unter den gegebenen Bedingungen vollziehen. Eine erhebliche Aenderung der Geschwindigkeit, mit der die secundäre Druckänderung vor sich geht, weist also auf eine Aenderung mindestens einer der Phasen hin.

2. Auf den Wechsel einer Phase weist auch das Auftreten von Knicken in den Curvenstücken, welche die einzelnen bestimmten Zustandspunkte der Gleichgewichte verbindet, hin.

3. In einem solchen Knickpunkt treffen immer drei Gleichgewichtscurven ein, deren Lage der im vorigen Aufsatze abgeleiteten Regel entsprechen muss.

4. Schliesslich vervollständigt ein systematisches Absuchen des Zustandsfeldes nach weiteren Umwandlungscurven das Diagramm. Zu diesem Zweck wird bei verschiedenen Badtemperaturen sprunghaft der Druck um 200—300 kg geändert, und nach jeder Druckänderung die ihr folgende secundäre Druckänderung für 5 Minuten notirt. Ist nach einer der willkürlichen Druckänderungen die secundäre Druckänderung bedeutend grösser als bei den übrigen, so ist nach dieser Druckänderung eine Zustandsänderung vor sich gegangen. Nach Auffindung eines Punktes der Gleichgewichtscurve ist es dann

gewöhnlich nicht schwer, die Gleichgewichtscurve dieser Zustandsänderung zu verfolgen. Bei diesem systematischen Verfahren können nur Zustandsänderungen mit sehr kleinen Volumenänderungen oder solche, die sich sehr langsam vollziehen, übersehen werden.

Zur Ausarbeitung solcher vollständiger Zustandsdiagramme gehört Zeit und ruhiges, systematisches Vorwärtsschreiten vom Bekannten zum Unbekannten. Die Untersuchung des Jodmethylen erforderte 400 Arbeitsstunden.

Die Zustandsänderungen des Jodmethylen.

Die Menge des Jodmethylen betrug 100 g, dieselbe wurde in einem Glasgefäß unter Quecksilberabschluss in den Druckcylinder gebracht und von Quecksilber umgeben. Als druckübertragende Pumpenflüssigkeit diente über 0° Ricinusöl, unterhalb 0° wurde Toluol benutzt, weil das Ricinusöl bei -21° unter Drucken höher als 2000 kg krystallisirt, wobei eine im Verhältnis zur Krystallisationswärme grosse Volumencontraction eintritt.

Das Zustandsfeld zwischen -20° bis $+60^{\circ}$ und von 1 bis 3200 kg Druck wurde von 10 zu 10° nach Zustandsänderungen abgesucht. Die den gefundenen Zustandsänderungen entsprechenden Gleichgewichtsdrucke sind in der folgenden Tab. I, geordnet nach Gleichgewichtscurven, zusammengestellt. Neben den Gleichgewichtsdrucken finden sich die Differenzen der beiden Enddrucke, die sich einstellen, wenn bei constantem Volumen die Zustandsänderungen in verschiedenen Richtungen verlaufen, es sind die Grenzen, zwischen denen der Gleichgewichtsdruck liegt. Die mit einer Asteristik gekennzeichneten Coordinaten wurden in einem kleinen Druckapparat mit einem Doppelmanometer bis 500 kg bestimmt. Der Schmelzpunkt beim Druck 1 kg wurde mit einem in die Flüssigkeit eingesenkten Thermometer und die Umwandlungstemperatur bei 1 kg Druck nach dem dilatometrischen Verfahren mit Quecksilber als Hilfsflüssigkeit bestimmt.

Tabelle I.

Schmelzcurve (01).

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg pro 1 qcm
5,73	1 —
7,11	84 (10)*
8,12	154 (5)

Schmelzcurve (02).

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg pro 1 qcm
9,12	208 (8)
10,12	242 (20)
15,12	482 (0)
20,13	750 (0)
25,11	1000 (0)
30,09	1271 (2)
35,05	1527 (5)
40,06	1820 (0)

Schmelzcurve (03).

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg pro 1 qcm
45,04	2140 (10)
55,01	2747 (5)
60,00	3045 (10)
† 45,04	2134 (2)
† 50,02	2450 (2)
† 55,02	2750 (0)
† 60,00	3055 (0)

Umwandlungcurve (14).

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg pro 1 qcm
-6,5 ± 0,5	1 —
0,00	187 (44)*
3,10	257 (10)
4,10	265 (50)*
6,11	282 (16)
8,12	347 (10)

Umwandlungcurve (34).

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg pro 1 qcm
40,06	2055 (40)
45,04	2375 (10)
47,53	2500 (25)

Umwandlungcurve (21).

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg pro 1 qcm
9,12	259 (22)*

Umwandlungcurve (24).

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg pro 1 qcm
8,12	252 (20)
9,12	329 (25)*
15,12	700 (60)
20,13	1065 (68)
25,11	1332 (65)
30,09	1600 (90)
35,05	1745 (60)
† 10,12	352 (20)
† 15,12	695 (20)
† 25,11	1317 (5)
† 35,05	1775 (40)

Umwandlungcurve (23).

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ kg pro 1 qcm
40,06	1938 (75)
† 40,06	1935 (20)

† Diese Coordinaten wurden an einem anderen Präparat, das denselben Schmelzpunkt bei $p = 1$ kg wie das erste hatte, bestimmt.

Es sind, wie aus der Tab. I ersichtlich, die Differenzen der Enddrucke bei Aufsuchung der Gleichgewichtsdrucke auf den Schmelzcurven bedeutend kleiner als auf den Umwandlungcurven, weil die secundären Druckänderungen dort schneller vor sich gehen als hier. Das hängt aber mit der Grösse der

Volumenänderung, die bei der Schmelzung viel grösser ist als bei den Umwandlungen, zusammen. Die Kolbenverschiebung¹⁾ bei der Schmelzung von 93,72 g Methylenjodid betrug 4,47 cm, der Anfangsdruck vor und nach der Schmelzung 300 kg und die Badtemperatur 10,1°. Bei derselben Badtemperatur betrug die Kolbenverschiebung bei der Umwandlung derselben Menge der Krystallart 4, in die Krystallart 2, beim Anfangs- und Enddruck von 400 kg 0,60 cm. Hieraus ergibt sich, wenn während der Zustandsänderungen keine Filtrationsverluste im Kolben mit beweglichem Stempel stattfanden, Δv pro 1 g für die Schmelzung von 2 zu 0,0284 ccm und für die Umwandlung von 4 in 2 zu 0,0038 ccm.

Die Zustandsfelder.

Das Jodmethylen ist im untersuchten Zustandsgebiet tetramorph. Die Zustandsfelder, auf denen jede dieser vier Krystallarten absolut stabil ist, übersieht man auf Taf. I. Ausser diesen vier Krystallarten bilden sich in den Zustandsgrenzen des Diagrammes keine weiteren Krystallarten. Die Zustandsfelder dreier Krystallarten sind schmale Streifen, die sich zwischen den ausgebreiteten Zustandsfeldern der Flüssigkeit und der Krystallart 4 hinziehen. Infolge dessen schmilzt die Krystallart 4 nicht, ohne vorher einer Umwandlung sich unterzogen zu haben.

Die Grenzen der Zustandsfelder.

1. Das Zustandsfeld der Krystallart 1 wird von ihrer Dampfspannungscurve, die für den gewählten Druckmaassstab mit der *T*-Axe zusammenfällt, von der Schmelzcurve (1, 0) und den Umwandlungscurven (1, 2) und (14) umgrenzt.
2. Das Zustandsfeld der Krystallart 2 wird von der Schmelzcurve (02) und den drei Umwandlungscurven (12), (24) und (23) umgrenzt.
3. Das Zustandsfeld der Krystallart 3 ist nicht vollständig umschrieben worden, seine bekannten Grenzen sind die Schmelzcurve (03) und die Umwandlungscurven (23) und (34).
4. Auch das Zustandsfeld der Krystallart 4 ist nur teilweise umschrieben worden. Seine bekannten Grenzen sind

¹⁾ Hierüber findet man Näheres in Ann. d. Phys. 3. p. 161. 1900.

die Dampfspannungscurve der Krystallart 4, die im Diagramm mit der T -Axe zusammenfällt, und die Umwandlungscurven (14), (24) und (34).

Die Tripelpunkte.

Es sind sechs Tripelpunkte realisiert worden, in denen folgende Phasen bei folgenden Drucken und Temperaturen im Gleichgewicht sich befinden.

1. Bei einem Druck von einigen 0,0001 kg und der Temperatur $5,71^{\circ}$ sind im Gleichgewicht der Dampf, die Flüssigkeit und die Krystallart 1.

2. Bei einem noch kleineren Druck und der Temperatur $-6,5^{\circ}$ ist der Dampf im Gleichgewicht mit den Krystallarten 1 und 4.

3. Bei dem Druck 210 kg und der Temperatur $9,1^{\circ}$ ist die Flüssigkeit im Gleichgewicht mit den Krystallarten 1 und 2.

4. Bei einem etwas höheren Druck, 360 kg und der Temperatur $10,0^{\circ}$, sind die Krystallarten 1, 2 und 4 miteinander im Gleichgewicht.

5. Beim Druck 1790 kg und der Temperatur $43,1^{\circ}$ sind im Gleichgewicht die Flüssigkeit und die Krystallarten 2 und 3.

6. Beim Druck 2020 kg und der Temperatur $35,5^{\circ}$ sind die Krystallarten 2, 3 und 4 miteinander im Gleichgewicht.

Die Kenntnis der Lage dieser Tripelpunkte genügt, um das Diagramm in seinen Hauptzügen zu entwerfen, bei der Ausarbeitung des Diagrammes ergibt sich aber die Lage der Tripelpunkte fast ganz zuletzt. Die Lage der Gleichgewichtscurven in den Tripelpunkten entspricht, wovon man sich durch Besichtigung des Diagrammes überzeugen kann, der Regel, welche fordert, dass die Verlängerung einer Gleichgewichtscurve absoluter Stabilität zwischen zwei Grenzcurven absoluter Stabilität fällt. Nur von einer der Gleichgewichtscurven ist ein Stück, das nicht absolut stabilen Gleichgewichten entspricht, realisiert worden, nämlich das über dem Tripelpunkt 124 verlängerte Stück der Umwandlungscurve (24).

Die Umwandlungen bei Druckänderungen.

Erniedrigt man den Druck, beginnend von einem Druck, unter dem die Krystallart 4 absolut stabil ist, so verdampft bei genügender Druckerniedrigung dieselbe unterhalb $-6,5^{\circ}$,

ohne vorher eine Zustandsänderung erlitten zu haben. Oberhalb dieser Temperatur treten aber vor der Verdampfung von $-6,5-5,7$ eine, in einem grossen Temperaturintervall von $5,7-65^\circ$ zwei Zustandsänderungen, eine Umwandlung und die Schmelzung, aber zwischen den Temperaturen $35-43^\circ$ und zwischen 8 und 9° drei Zustandsänderungen ein. Erniedrigt man zwischen $8,0$ und $9,1^\circ$ den Druck unter den der Umwandlungcurve (14), so bilden sich spontan in den Krystallen 4 nicht Kerne der Krystallart 1, sondern die der Krystallart 2, obwohl man sich im Gebiet absolut stabiler Zustände der Krystallart 1 befindet; wird dann der Druck unter die Fortsetzung der Umwandlungcurve (24) erniedrigt, so tritt erst jetzt die Bildung der Krystallart 1 ein, in die sich bei weiterer Druckerniedrigung zwischen $9,0$ und $9,5^\circ$ die Krystallart 2 umwandelt, um dann schliesslich zu schmelzen. Bewegt sich der Druck bei steigender Temperatur, während die Phasen 1 und 4 vorhanden sind, auf der Umwandlungcurve (14), so können auch oberhalb 8° die dieser Curve entsprechenden Gleichgewichte realisirt werden.

Die Gestalt der Gleichgewichtscurven.

Ein Teil der Gleichgewichtscurven ist so kurz, dass zur Feststellung ihrer Krümmung viel genauere Messungen ihrer Coordinaten nötig wären, diese Curven und ihre Gleichungen sind:

$$(01) + = 5,73 + 0,0164 p,$$

$$(12) + = 8,10 + 0,0127(p - 210),$$

$$(23) + = 35,5 + 0,033(p - 1790).$$

Zwei der Gleichgewichtscurven sind nicht genügend weit verfolgt worden, um ihre Krümmung ermitteln zu können, es sind:

$$(03) + = 43,1 + 0,0163(p - 2020),$$

$$(34) + = 35,5 + 0,0168(p - 1790).$$

Die Umwandlungscurven (14) und (24) krümmen sich zur T -Axe. Diese Krümmung ist bisher nur bei der Umwandlungcurve des Schwefels und einer des Ammoniumnitrats gefunden worden. Die Umwandlungcurve des Schwefels konnte durch die Gleichung

$$p = \frac{R}{Av} \log \text{nat } \frac{T}{T_0},$$

wo der Quotient $R/\Delta v$ auf der Umwandlungcurve unveränderlich ist, weil es sowohl R als auch Δv sind¹⁾, dargestellt werden. Auch die Umwandlungcurve (14) kann durch denselben Ausdruck

$$p = 15888 \log \frac{T}{266,5}$$

wiedergegeben werden. Allerdings sind die Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Drucken etwas grösser als die Grenzen der einzelnen Gleichgewichtsdrucke, doch ist die Umwandlungstemperatur beim Druck 1 kg nicht genügend sicher bekannt, um in dieser Angelegenheit zu einer sicheren Entscheidung zu kommen.

Auch die Gleichgewichtsdrucke der Curve (24) können bis 27° durch eine ähnliche Formel dargestellt werden,

$$p - 364 = 43746 \log \frac{T}{283,0}.$$

Doch versagt die Formel bei höheren Temperaturen. Da eine weitere Umwandlungcurve, welche die schnelle Aenderung der Richtung der Curve (24) zwischen 25 und 30° auf das Auftreten eines Tripelpunktes zurückführen könnte, nicht gefunden wurde, so ist wohl anzunehmen, dass auf dieser Curve $\Delta v/R$ anfangs unverändert bleibt, aber über 25° abzunehmen beginnt. Schliesslich ist für die Schmelzcurve (02) die diesen Curven eigentümliche Krümmung zur Druckaxe im Diagramm deutlich ersichtlich. Die Formel

$$t - 9,12 = 0,0210(p - 208) - 0,00000115(p - 208)^2$$

gibt den anfänglichen Verlauf der Schmelzcurve bei 25° wieder.

Die Zustandsänderungen der Essigsäure.

Die Resultate einer früheren Untersuchung der Essigsäure sind nur bis zum Druck von 1200 kg richtig. Die Punkte im Diagramm (Taf. I) geben die früheren Bestimmungen. Bei höheren Drucken sind ganz unrichtige Resultate erhalten worden, was verursacht wurde durch teilweise Mischung von Essigsäure mit Maschinenöl, die nach dem Bruch des Glas-

1) Ann. d. Phys. 3. p. 178. 1900.

gefäßes, in dem sich die Essigsäure befand, eintrat. Die Lage der damals fälschlich gefundenen Gleichgewichtscurven *b* und *c* widerspricht der möglichen Lage solcher Curven im Tripelpunkt, daher war die wiederholte Untersuchung der Essigsäure, deren Resultate man in folgender Tab. II findet, längst geplant worden.

Bei den Temperaturen $-21, 0, 10, 20, 40, 46, 48, 55$ und 65° wurde das Zustandsfeld bis zu Drucken von 3000 kg nach weiteren Zustandsänderungen abgesucht, jedoch ohne auf andere als die durch die beiden Schmelzcurven und die Umwandlungscurve gegebene zu stossen.

Tabelle II.

Schmelzcurve (01).			Umwandlungscurve (12).		
$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	kg pro 1 qcm	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	kg pro 1 qcm
16,65	1	—	$-71,0$	1	—
24,92	393	(0)	$-20,7$	765	(85)
35,05	898	(0)	0,00	1145	(25)
40,06	1178	(0)	10,01	1333	(70)
45,02	1488	(20)	19,94	1558	(40)
48,02	1677	(25)	29,91	1745	(30)
50,03	1815	(10)	40,06	1965	(30)
55,01	2160	(20)	45,02	2049	(42)
			48,02	2117	(45)
			50,03	2170	(20)
			55,01	2280	(20)
Schmelzcurve (02).					
$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	kg pro 1 qcm			
60,00	2500	(0)			
64,99	2835	(0)			
69,98	3210	(40)			
70,00	3207	(35)			

Die Essigsäure ist im Zustandsfelde von $0-70^{\circ}$ und von $1-3000$ kg dimorph. Es treten hier zwei Tripelpunkte auf, der eine bei einem sehr kleinen Druck bei $16,65^{\circ}$, in dem der Essigsäuredampf mit der Flüssigkeit und der Krystallart 1 im Gleichgewicht ist, und der andere bei $57,5^{\circ}$ und 2330 kg, in dem flüssige Essigsäure mit den Krystallarten 1 und 2 im Gleichgewicht ist. Die Umwandlungscurve lässt sich von $57,5$ bis 0° durch eine gerade Linie darstellen, deren Gleichung

$$p = 2330 - 20,9(57,5 - t)$$

ist. Die beiden unterhalb 0° bestimmten Umwandlungspunkte bei $-20,7^{\circ}$ und 765 kg und bei $-71,0^{\circ}$ und 1 kg, von denen der letztere dilatometrisch bestimmt wurde, gehören aller Wahrscheinlichkeit anderen Umwandlungen als denen, welche die Umwandlungscurve zum Ausdruck bringt, an.

Die Schmelzcurve (02) ist nicht genügend weit verfolgt worden, um ihre Krümmung mit Sicherheit beurteilen zu können, die Gleichung

$$t = -57,5 + 0,0146(p - 2330)$$

giebt ihren anfänglichen Verlauf. Die Schmelzcurve (01) krümmt sich wie gewöhnlich zur Druckaxe, die Gleichung

$$16,65 + 0,0220p - 0,00000197p^2$$

giebt ihren allgemeinen Verlauf wieder.

Dorpat, im Mai 1901.

(Eingegangen 7. Juni 1901.)

5. Der Temperaturcoefficient der Susceptibilität einiger Salzlösungen der Eisengruppe, mit besonderer Berücksichtigung des Eisenchlorids¹⁾; von Hugo Mosler.

Zur Bestimmung des Temperaturcoefficienten der Susceptibilität von Salzlösungen bestehen im wesentlichen zwei Versuchsanordnungen, die Torsionsmethode von G. Wiedemann²⁾ und die Steighöhenmethode von Quincke³⁾, nach der mit teilweisen Verbesserungen in neuerer Zeit von Jäger und Meyer⁴⁾ Messungen der Susceptibilität ausgeführt wurden.

Die von den beiden letztgenannten Forschern gefundenen Resultate bezüglich der Temperaturcoefficienten von Salzlösungen der Eisengruppe schwanken unabhängig von der Concentration zwischen den Werten $-0,00219$ bis $-0,00305$, nur ausnahmsweise wurde für eine 18 proc. Nickelnitratlösung $\alpha = -0,00322$ berechnet. Hingegen wurden die Werte für den Temperaturcoefficienten von Plessner⁵⁾, der speciell nach der Wiedemann'schen Methode arbeitete, für alle Salze und Concentrationen fast gleich gross $= -0,00356$ angegeben.

Aus diesem Grunde forderte mich der inzwischen verstorbene Geheimrat Wiedemann auf, zu untersuchen, ob die von Plessner oder die von Jäger und Meyer⁶⁾ gefundenen Zahlen der Wahrheit näher kommen.

Da die Möglichkeit vorlag, dass diese Unterschiede durch Fehler in der Wiedemann-Plessner'schen Methode bedingt waren, so habe ich auf Anregung des Geheimrat Wiedemann

1) Auszug aus einer Leipziger Inaugural-Dissertation.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 126. p. 1. 1865.

3) G. Quincke, Wied. Ann. 24. p. 347. 1885.

4) G. Jäger u. St. Meyer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 106. p. 594. 1897.

5) P. Plessner, Wied. Ann. 39. p. 343. 1890.

6) G. Jäger u. St. Meyer, l. c.

diese Versuchsanordnung benutzt mit einigen später zu beschreibenden Modificationen.

Die Wiedemann-Plessner'sche Methode bestand im wesentlichen darin, dass ein Elektromagnet, welcher horizontal lag, auf das mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Kölbchen ein Drehmoment ausübte. Das Gefäß mit der Lösung war nämlich durch einen Arm mit einem vertical hängenden Neusilberdraht verbunden, dessen Torsion dem Drehmoment im Magnetfelde entgegen wirkte. Dieses Kölbchen bewegte sich frei in einem Thermostaten und war gegen Luftströmungen, welche bei der Erwärmung im Innern des Kastens entstanden, nicht geschützt, ein Umstand, der zu schwer controlirbaren Fehlern Anlass gab. Eine weitere, wenn auch nicht so beträchtliche Fehlerquelle lag in den elastischen Nachwirkungen des Neusilberdrahtes.

Aus diesem Grunde wurde der in vorliegender Arbeit benutzte Torsionsapparat so construirt, dass die in ihm befindliche Luft ausgepumpt werden konnte, sodass Convectionsströme bei Erwärmung vollkommen ausgeschlossen waren. Das Gefäß selbst war bifilar aufgehängt, wodurch die durch elastische Nachwirkung bewirkte Fehlerquelle auf ein Minimum herabgedrückt worden.

Im übrigen glich der Apparat dem von Lutteroth¹⁾ bei seinen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Magnetisirbarkeit der Krystalle benutzten.

Zunächst musste das Gefäß zur Aufnahme der Lösungen in erster Linie möglichst leicht construirt werden, da bei der bifilaren Aufhängung mit Vermehrung des Gewichtes die Empfindlichkeit abnimmt.

Ferner musste der Beobachtungsspiegel fest mit dem Gefäß verbunden sein und sich ca. 150 mm ausserhalb der Kraftlinien befinden.

Diese starre Verbindung wurde durch einen ca. 160 mm langen und 1 mm starken Glasstab erreicht, der mit dem Kölbchen verschmolzen war.

Am geeignetsten für diese Messungen erwies sich die in Fig. 1 abgebildete Gefäßform.

1) A. Lutteroth, Wied. Ann. 66. p. 1085. 1898.

Das Gefäß *A*, welches die Lösung aufnimmt, sitzt an einem Arm *B*, der mit dem Glasstabe *C* verschmolzen ist. Das Kölbchen selbst ist ca. 20 mm lang, 15 mm hoch und 4 mm dick und aus möglichst dünnwandigem Glase gefertigt und enthält ca. 1,3 ccm der Lösung.

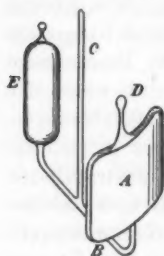


Fig. 1.

Der Abstand des Gefäßes vom Glasstabe, zu dem es concentrisch gebogen ist, beträgt 16 mm. Zum Füllen ist auf das Kölbchen eine ca. 10 mm lange Spitze *D* aufgesetzt, welche nachher, um ein Verdampfen der Flüssigkeit zu vermeiden, zugeschmolzen wird. Damit der Glasstab *C* vertical hängt, musste noch ein Gegengewicht *E* angebracht werden, welches aus einem cylindrischen, mit Wasser gefüllten Kölbchen bestand. Eine bemerkenswerte Fehlerquelle entstand hierdurch nicht, da sich das Gefäß *A* direct vor der Stirnfläche des Elektromagneten befand, und weil auf das fast ausserhalb des Kraftlinienverlaufes befindliche Gegengewicht, das an sich nur eine geringe Susceptibilität hat, so gut wie gar keine magnetische Wirkung ausgeübt wird. Jene Kölbchen wurden mit dem Glasstabe *C* in eine Bifilaraufhängung des Lutteroth'schen Torsionsapparates eingehängt.

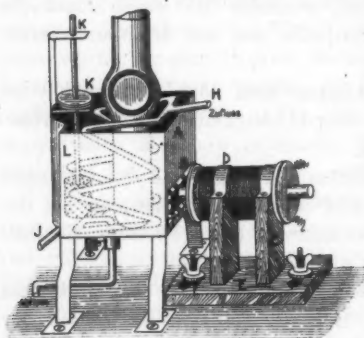


Fig. 2.

Ausschnitt *B* versehen ist; der Elektromagnet *D* konnte durch letzteren dem Kölbchen mit der Lösung möglichst genähert werden.

Ein grösserer Behälter mit siedendem Wasser war erhöht aufgestellt und durch einen Schlauch mit dem Zickzackrohre *H* verbunden. Auf das untere Ende desselben war ein Schlauch

Der Torsionsapparat selbst befand sich in einem Thermostaten *A* (Fig. 2), welcher mit einem rechteckigen, durch eine Gummimembran verschlossenen

gesteckt, der mittels eines Quetschhahnes verschlossen werden konnte, und welcher gleichzeitig eine genaue Regulirung der durchfliessenden Wassermenge gestattete.

Auf diese Weise konnte man bei einiger Uebung unbeabsichtigte Temperaturschwankungen gänzlich vermeiden, sodass die Temperatur des Bades mit Leichtigkeit ca. 45 Minuten lang bis auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ C. constant gehalten werden konnte.

Vorversuche hatten ergeben, dass plötzliche Temperaturänderungen von 0° bis 40° im Untersuchungsgefäss nach Verlauf von 30 Minuten sich ausgeglichen hatten, sodass jenes dann bestimmt die Temperatur des Bades besass. Aus diesem Grunde wurde daher mit den Beobachtungen stets $\frac{1}{2}$ Stunde lang gewartet, wenn Aenderungen in der Temperatur desselben vorgenommen wurden.

Die Grenzen der Temperaturintervalle, innerhalb welcher sich die Untersuchungen bewegten, waren 0° und 40° C.

Bei höheren Temperaturen wurde nicht untersucht, um vor durch weitere Erwärmung eintretende Dissociation sicher zu sein, welche nach Angaben von G. Wiedemann¹⁾ bei Eisenchloridlösungen bei einer Temperatur von 60° sich bereits bemerkbar macht.

Bei 0° C. wurden die Beobachtungen begonnen, dann weiter in der Regel bei $26,6^{\circ}$ und 40° Ablesungen gemacht und hierauf bei absteigender Temperatur bei $13,3^{\circ}$ und dann nochmals bei 0° gemessen, sodass stets vollkommen geschlossene Beobachtungsreihen vorliegen. Die eigentlichen Messungen wurden in der Weise ausgeführt, dass, nachdem die Temperatur im Thermostaten hinreichend lange constant gehalten war, der Stromkreis geschlossen wurde, in welchem sich der Elektromagnet, eine Accumulatorenbatterie und ein variabler Zusatzwiderstand befanden.

Alsdann regulirte man mittels jenes Widerstandes ein Magnetometer auf einen bestimmten Punkt der ca. 3 m von ihm entfernt aufgestellten Scale und stellte dann mittels eines Torsionskopfes²⁾ vom Platze des Beobachters aus das Untersuchungsgefäss auf eine bestimmte Lage zu den Kraftlinien ein; in der Regel wurde bei geschlossenem Stromkreise das Fadenkreuz im Beobachtungsfernrohr auf den Teilstrich 100 der Scale

1) G. Wiedemann, Wied. Ann. 5. 1878.

2) G. Wiedemann, Lehre von der Elektrizität 3. p. 850. 1883.

eingestellt; diese Einstellung wurde innerhalb einer Versuchsreihe stets unverändert beibehalten, sodass die Lösung sich stets im selben magnetischen Felde befand. Wurde jetzt der Stromkreis geöffnet, so drehte sich die Ebene des Beobachtungsspiegels um einen gewissen Winkel, welcher der magnetischen Anziehung proportional war.

Da sich bei der Erwärmung des Wasserbades die Feldstärke zunächst änderte, wurde sie magnetometrisch controlirt und mittels jenes variablen Zusatzwiderstandes wieder auf den alten Wert gebracht.

Bei jeder beobachteten Temperatur wurden in der Regel vier Ablesungen gemacht und von diesen dann der Mittelwert genommen, von dem jedoch noch der aus einer Correctionstabelle mit Rücksicht auf die Bifilaraufhängung entnommene Betrag in Abrechnung zu bringen ist.

Im Folgenden sei eine Versuchsreihe mitgeteilt, welche zur Genüge zeigt, mit welcher Genauigkeit die Einstellung durch den Torsionskopf bei geschlossenem Stromkreise erfolgen kann, und welche den geringen Unterschied der einzelnen beobachteten Ausschläge bei geöffnetem Strome erkennen lässt.

$$T = 0^{\circ}.$$

Bei geöffnetem Strom . .	268,3	268,5	268,2	268,5
Bei geschlossenem Strom .	100	100	100	100
Differenz	168,3	168,5	168,5	168,5

$$s(0) = 168,4.$$

$$\text{Laut Correctionstabelle: } -0,3 \quad s(0) = 168,1.$$

$$T = 26,6^{\circ}.$$

Bei geöffnetem Strom . .	258,5	258,6	258,3	258,4
Bei geschlossenem Strom .	100	100	100	100
Differenz	158,5	158,6	158,3	158,4

$$s(26,6) = 158,4.$$

$$\text{Laut Correctionstabelle: } = 0,3 \quad s(26,6) = 158,1.$$

$$T = 40^{\circ}.$$

Bei geöffnetem Strom . .	252,2	252,4	252,3	252,5
Bei geschlossenem Strom .	100	100	100	100
Differenz	152,2	152,4	152,3	152,5

$$s(40) = 152,4.$$

$$\text{Laut Correctionstabelle: } -0,2 \quad s(40) = 152,2.$$

$$T = 13,3^{\circ}.$$

Bei geöffnetem Strom . .	263,9	263,8	263,7	264,0
Bei geschlossenem Strom .	100	100	100	100
Differenz	163,9	163,8	163,7	164,0

$$s(13,3) = 163,9.$$

Laut Correctionstabelle: $-0,3$ $s(13,3) = 163,6.$

$$T = 0^{\circ}.$$

Bei geöffnetem Strom . .	268,7	268,4	268,6	268,4
Bei geschlossenem Strom .	100	100	100	100
Differenz	168,7	168,4	168,6	168,4

$$s(0) = 168,5.$$

Laut Correctionstabelle: $-0,3$ $s(0) = 168,2.$

Der Mittelwert für den Temperaturcoefficienten wurde hieraus auf graphischem Wege festgestellt; bei jeder Concentration wurden zwei weitere derartige Versuche bei geänderter Feldstärke noch ausgeführt.

Zur Untersuchung gelangten wässrige Lösungen von Eisenchlorid, Nickelsulfat, Mangansulfat, Kobaltnitrat und Eisennitrat. Die Salze wurden als „chemisch rein“ teilweise von der chemischen Fabrik von Kahlbaum und von Schering in Berlin bezogen, ein Unterschied in den Resultaten bei gleichzeitiger Untersuchung beider Bezugsquellen war nicht zu constatiren.

Mein Freund Dr. Reckleben, als Chemiker von Beruf, hatte die grosse Liebenswürdigkeit, die Herstellung der Lösungen zu übernehmen und auf chemisch-analytischem Wege den Procentgehalt derselben zu bestimmen. Für die Bereitwilligkeit, mit welcher derselbe sich dieser Arbeit unterzogen hatte, spreche ich ihm an dieser Stelle nochmals meinen herzlichsten Dank aus.

Unter dem Procentgehalt sind Volumengewichtsprocente zu verstehen auf wasserfreies Salz bezogen. Im Folgenden seien in tabellarischer Uebersicht der Mittelwert des Temperaturcoefficienten der untersuchten Lösungen, aus je drei Beobachtungen berechnet, mitgeteilt.

A. Eisenchloridlösungen.

10,3 Proc. $\alpha = 0,00268$	33,1 Proc. $\alpha = 0,00358$
23,0 „ $\alpha = 0,00267$	37,0 „ $\alpha = 0,00306$
28,5 „ $\alpha = 0,00277$	38,5 „ $\alpha = 0,00277$
29,3 „ $\alpha = 0,00339$	43,3 „ $\alpha = 0,00261$
29,9 „ $\alpha = 0,00337$	

Eine graphische Darstellung des Temperaturcoefficienten als Function der Concentration zeigt nachstehende Fig. 3.

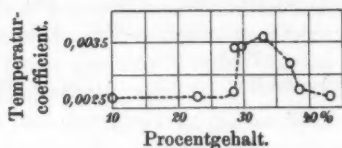


Fig. 3.

Wie hieraus ersichtlich ist, liegt anscheinend ein Maximum des Coefficienten bei einer Concentration von 33,1 Proc., das zwischen den Lösungen von 28,5 Proc. und 38,5 Proc. besteht, worauf alsbald näher eingegangen werden soll.

B. Eisennitratlösungen.

12,1 Proc.	α IV = 0,00273
16,4 „	α III = 0,00287
21,2 „	α II = 0,00286
28,2 „	α I = 0,00287

C. Kobaltnitratlösungen.

9,9 Proc.	α IV = 0,00276
20,0 „	α III = 0,00283
27,6 „	α II = 0,00265
37,7 „	α I = 0,00269

D. Mangansulfatlösungen.

13 Proc.	α IV = 0,00288
23 „	α III = 0,00261
30,1 „	α II = 0,00259
40,2 „	α I = 0,00255

E. Nickelsulfatlösungen.

14,8 Proc.	α IV = 0,00295
23,5 „	α III = 0,00256
28,9 „	α II = 0,00292
30,8 „	α I = 0,00284

Die einzelnen Temperaturcoefficienten zeigen mit Ausnahme vom Eisenchlorid bei den verschiedenen Lösungen desselben Salzes nur geringere unregelmässige Schwankungen in ihren Werten, die zum Teil wohl innerhalb der Fehlergrenze liegen, sodass hieraus auf eine gesetzmässige Abhängigkeit des α von der Concentration, wie gleichfalls Jäger und Meyer¹⁾ behaupten, nicht zu schliessen ist. Beim Eisenchlorid scheint indessen ein gesetzmässiges Maximum für die Werte des Coefficienten vorzuliegen und zwar fällt dasselbe auf eine Concentration von ca. 33 Proc.

Um vor etwaigen Beobachtungsfehlern sicher zu sein, wurden die Beobachtungen mit den Concentrationen, welche die höheren Werte von α lieferten, mit ganz neu dargestellten

1) G. Jäger u. St. Meyer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 106. p. 622. 1897.

Lösungen wiederholt; gleichzeitig wurden, nachdem nach den ersten Versuchen dreiviertel Jahre verflossen waren, verschiedene Angaben noch einmal controlirt und zwar mit demselben Resultate wie früher, sodaß hierin ein Beweis für die Zuverlässigkeit des Apparates liegt.

Die somit zweifellos festgestellte Inconstanz des Temperaturcoefficienten und der auffallende Verlauf seiner scheinbaren Abhängigkeit von der Concentration der Lösung bewog mich, nach analogen Abhängigkeiten anderer physikalischer Eigenschaften dieser Lösungen zu suchen, und zwar wurde untersucht die relative Magnetisirbarkeit, das elektrische Leitvermögen und die Gefrierpunktserniedrigung.

Zunächst wurde untersucht, ob in den relativen Werten der Magnetisirbarkeit der einzelnen Eisenschloridlösungen entsprechende Abweichungen wie bei den Temperaturcoefficienten auftreten.

Mit dem bereits beschriebenen Apparate waren diese Versuche ohne weiteres nicht durchführbar, da das mit einer neuen Lösung gefüllte Kölbchen stets beim Hineinsetzen an die alte Stelle im magnetischen Felde kommen musste.

Aus diesem Grunde wurde nebenstehender Apparat construirt (Fig. 4).

An den Elektromagnet *C* sind zwei gusseiserne Platten *A* angebracht, an denen sich die Polschuhe *B* befinden.

Die Platten *A* bilden gleichzeitig die Wände eines Thermostaten, dessen Wärmeregulirung wieder durch Zickzackrohre geschieht. In den Deckel *F* ist der gläserne Torsionsapparat eingekittet, in welchem an einer Bifilaraufhängung ein mit einem Glasstabe verschmolzenes parallelopipedisch geformtes Glasgefäß mit der zu untersuchenden Salzlösung angebracht ist.

Der Deckel *F* hat in den Ansätzen *E* eine genaue Führung, die Libelle *D* gestattet ausserdem noch eine zuverlässige Justirung des ganzen Apparates.

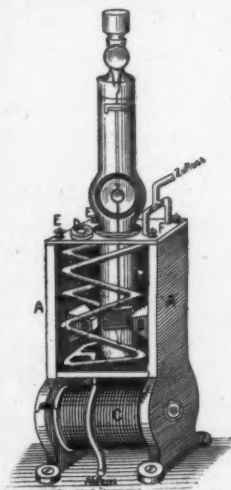


Fig. 4.

An den obersten Schliff, der zwecks Auswechselung der Salzlösungen geöffnet werden muss, ist noch ein Spiegel angebracht, sodass man mittels Scale und Fernrohr den Schliff beim Einsetzen stets an die alte Stelle wieder bringen kann.

Die Ausführung der Beobachtungen geschah in derselben Weise wie bei der Bestimmung der Temperaturcoefficienten, die verschiedenen Eisenchloridlösungen wurden hintereinander zunächst bei 0° und später bei 40° untersucht. Die hierbei gefundenen Werte der relativen Magnetisirbarkeit liegen auf schwach zur Abscissenaxe gekrümmten Curven, zeigen aber in der Nahe der Concentration mit maximalem Temperaturcoefficienten keine auffallenden Abweichungen, woraus sich ergibt, dass die Genauigkeit der Beobachtungen zur Erkennung dieser Feinheiten nicht ausreicht.

Ferner wurden das specifische und moleculare elektrische Leitvermögen der Eisenchloridlösungen bei den Temperaturen 0° , $19,8^{\circ}$, $39,85^{\circ}$ und $59,8^{\circ}$ ermittelt.

Das specifische Leitvermögen zeigt ein Maximum, welches in der Nahe von 23 Proc. liegt, und sich mit steigender Temperatur nach höheren Concentrationen verschiebt.

Eine dem Maximum des Temperaturcoefficienten entsprechende charakteristische Abweichung lassen diese Beobachtungen indes nicht erkennen.

Bei der molecularen Leitfähigkeit fällt das Maximum, welches beim specifischen Leitvermögen besteht, fort, und es bilden sich zur Abscissenaxe schwach convexe Curven, welche bei den verschiedenen Temperaturen annähernd parallel zu einander ohne bemerkenswerte Abweichungen verlaufen.

Desgleichen nimmt der Temperaturcoefficient der Leitfähigkeit, ohne ein Maximum zu zeigen, mit steigender Concentration allmählich zu.

Auch die Abhängigkeit der Gefrierpunkterniedrigung von der Concentration zeigt, wie nachstehende Fig. 5 erkennen lässt, keine Analogie zu den Abweichungen der magnetischen Temperaturcoefficienten.

Zur Erklärung der Unregelmässigkeiten der magnetischen Temperaturcoefficienten kommt vielleicht die Hydrolyse der Eisenchloridlösungen in Betracht, in dem sich colloidales Eisen-

hydroxyd und Salzsäure bildet. Bereits G. Wiedemann¹⁾ hatte festgestellt, dass FeCl_3 -Lösungen, welche stark hydroxydhaltig waren, einen geringeren Temperaturcoefficienten wie stark saure zeigten.

Das früher beobachtete Maximum für die Abnahme des Magnetismus liesse sich demnach durch die Annahme erklären, dass bei den betreffenden Concentrationen eine geringere Hydrolyse eintritt. Demnach müsste man doch wohl einen ähnlichen Einfluss auf das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit erwarten, der aber thatsächlich nicht beobachtet wurde.

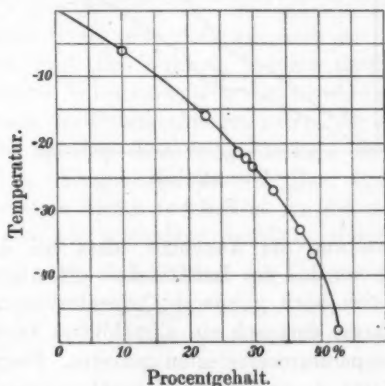


Fig. 5.

Um zunächst das Auftreten der Hydrolyse zu beseitigen, wurden Lösungen des wasserfreien Salzes in absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether hergestellt, leider war aber die Löslichkeit eine derartig geringe, dass es unmöglich war, Lösungen innerhalb des interessanten Gebietes von 28,5 Proc. bis 38,5 Proc. anzufertigen. Ferner trat hierbei noch der Umstand störend auf, dass das Eisenchlorid in der alkoholischen Lösung das Lösungsmittel zu Aethylaldehyd oxydirte, wodurch neue Complicationen entstanden.

Endlich kann man sich die Frage vorlegen, wie die Curven, welche die Abhängigkeit der Susceptibilität von der Concentration zeigen, etwa verlaufen müssten, damit aus ihnen die Anomalie

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 126. p. 25. 1865.

im Verhalten des Temperaturcoefficienten folgen würde. Diese Frage besitzt natürlich keine eindeutige Lösung.

Die Fig. 6 veranschaulicht eine mögliche Lösung.

Dabei sind A und B die Curven der Susceptibilität bei einer Temperatur T_0 und T_t . Die Curve A habe bei C eine geringe Ausbuchtung nach der Abscissenaxe zu.

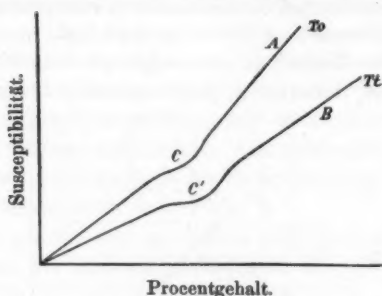


Fig. 6.

Macht man nun die Annahme, dass bei der höheren Temperatur T_t , wie bei der Leitfähigkeit die Ausbuchtung C' zunimmt und sich nach grösseren Concentrationen hin etwas verschiebt, so muss demnach ein allmähliches Anwachsen und Abfallen der Temperaturcoefficienten auftreten. Denn bezeichnet man die der Curve A angehörigen Magnetisirungszahlen mit s_0 , die der Curve B mit s_t , so tritt bei der Berechnung des Temperaturcoefficienten

$$\alpha = \frac{s_0 - s_t}{t \cdot s_0},$$

da $s_0 - s_t$ infolge der Ausbuchtung ansteigt und wieder abfällt, ein Maximum des magnetischen Temperaturcoefficienten auf, wie es thatsächlich beobachtet wurde.

Dass die Ausbuchtungen C und C' bei der Untersuchung der relativen Magnetisierbarkeit nicht zu erkennen sind, ist wohl lediglich dem Umstande zuzuschreiben, dass die Grenze der Beobachtungsfehler eine verhältnismässig grosse ist, welche demnach nur den Verlauf der Susceptibilität angenähert zeigt.

Wie aus vorstehender Arbeit ersichtlich ist, zeigen die für den Temperaturcoefficienten des Magnetismus gefundenen Werte eine sehr erfreuliche Uebereinstimmung mit den Resul-

taten von Jäger und Meyer, demnach scheint die Annahme gerechtfertigt zu sein, dass die Plessner'schen Angaben etwas zu hoch sind, der Grund hierfür mag wohl in der Störung durch Convectionsströme, wie in der nur mässigen Empfindlichkeit des benutzten Apparates liegen. Jedenfalls ist hierdurch gezeigt worden, dass die empfindlicher gemachte Wiedemann'sche Methode trotzdem zur genauen Bestimmung des Temperaturcoefficienten benutzt werden kann, wenngleich die Quincke'sche Steighöhenmethode, was Bequemlichkeit anbelangt, ihr entschieden vorzuziehen ist.

An dieser Stelle unterziehe ich mich nochmals gerne der Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Wiener, welcher nach dem Tode des Hrn. Geheimrat Wiedemann in liebenswürdigster Weise die Weiterführung der Untersuchungen leitete, für die mir jederzeit bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Desgleichen bin ich Hrn. Prof. Dr. Wiedenburg zu grossem Danke verpflichtet für die mir ebenfalls von seiner Seite zu teil gewordene reichliche Unterstützung.

Leipzig, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 30. Mai 1901.)

**6. Ueber die durch elektrische Spitzenentladung
erzeugten Curven;
von Rudolf H. Weber.**

In einer Arbeit „Les tourbillons et les projections de l'éther“¹⁾ beschreibt Hr. De Heen folgenden interessanten Versuch. Eine Harzplatte wird elektrisirt und kurze Zeit der Einwirkung von um sie herum symmetrisch angeordneten Bunsenflammen ausgesetzt. Bestreut man nun die Platte mit Schwefelpulver, so ordnet dieses sich in eigentümlichen aus geraden Linien gebildeten Figuren an. Die Erscheinung ist infolge der scharfen Linien sehr überraschend. Der Erklärung aber, die Hr. de Heen giebt, indem er ein Zusammenfehen der Elektrizität auf der Platte durch Aetherströme, die von den Flammen ausgehen, annimmt, kann man sich kaum anschliessen. Die Erscheinung beruht nicht auf einem Vorgange in der Oberfläche der Harzplatte, sondern in einem Vorgange in dem Raume, durch den die Entladung der Platten erfolgt.

Zunächst möchte ich bemerken, dass der Versuch ebenso- gut, vielleicht noch besser gelingt, wenn man statt der Flammen Metallspitzen verwendet. Die Spitzen müssen jedoch gegen die Platte hin, gerichtet sein. Es liegt demnach der Erscheinung eine Art der Spitzenentladung zu Grunde.

Die von mir benutzten Platten bestanden aus 2 Teilen Colophonium und 1 Teil Wachs. Die Mischung war in einer 30×40 cm grossen, $\frac{1}{2}$ cm dicken Schicht auf etwas grössere Pappscheiben gegossen. Geladen werden die Platten am besten mittels eines Spitzenkammes, der mit einem Conductor einer Influenzmaschine verbunden ist. Es ist gleichgültig, ob die Ladung negativ oder positiv ist. Bei einem Dreipulvergemisch²⁾

1) P. de Heen, Bull. de l'inst. de Phys. de l'université de Liège Ser. 2. Prem. fasc. p. 589. 1900.

2) Nach K. Bürker, Ann. d. Phys. 1. p. 476. 1900; P. Grützner, l. c. p. 738.

aus Carmin, Lycopodium und Schwefel äussert sich dieselbe nur in der Farbe der Linien.

Auf einem zur Erde abgeleiteten Zinkblech, oder auch direct auf dem Tische standen vertical befestigt und in symmetrischen Figuren angeordnet eine Anzahl gleichlanger (15 cm) zugespitzter Drahtstücke. Der gegenseitige Abstand derselben betrug etwa 15 cm. Die geladenen Platten werden einen Augen-

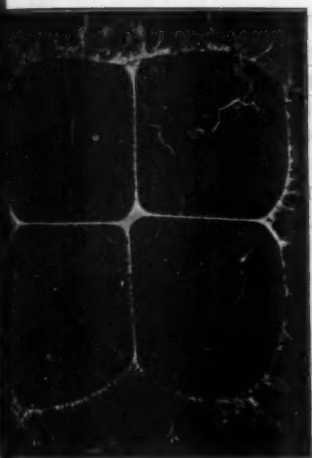


Fig. 1.

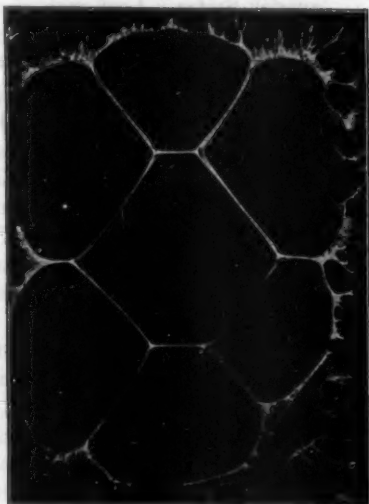


Fig. 2.

blick über dieselben gehalten, ohne mit den Spitzen in Berührung gebracht zu werden, und darauf mit einem Pulver bestäubt. Es zeigen sich dann die in Fig. 1 u. 2 abgebildeten geradlinigen Zeichnungen.

Die in den Photographieen eingezeichneten Kreuze geben die Stellen an, gegen die die Spitzen gerichtet waren. In den geraden Linien, an denen sich das Pulver ansammelt, bleiben die Platten geladen. Die von den einzelnen Spitzen ausgehenden Entladungsgebiete sind hier scharf voneinander getrennt.

Wenn man einen geladenen Conductor,¹⁾ den wir uns hier und in Folgendem eben begrenzt denken wollen, eine zur Erde abgeleitete Spitze nähern, so tritt bekanntlich bei hinreichend kleinem Abstände die Büschelentladung ein, besonders leicht und schön ausgebildet, wenn die Spitze positiv gegenüber dem Conductor ist. Bei negativer Spitze entsteht sie nur sehr schwer. Bei grösserem Abstand geht die Endladung unsichtbar vor sich, nur noch gekennzeichnet durch ein Glimmlicht an der Spitze. Legt man nun auf die ebene Begrenzung des Conductors eine dünne Schicht eines Isolators, z. B. Seidenpapier oder besser weissen Seidenstoff, so erkennt man bei gut ausgeruhtem Auge eine scharf abgegrenzte, leuchtende Kreisfläche; die Basis des „Entladungsgebietes“,²⁾ des Raumes, durch den sich die die Entladung befördernden Teilchen bewegen. Die Umgrenzung des Kreises ist von der des Conductors unabhängig. Sein Durchmesser, den ich bis zu 15 cm erhalten habe, ist abhängig von der Potentialdifferenz und in weitem Maasse von dem Oeffnungswinkel der kegelförmigen Spitze; letzteres in der Weise, dass bei stumpferem Winkel der Durchmesser kleiner ist.

Die hier vor sich gehende Entladung ist allem Anscheine nach von der sichtbaren Büschelentladung nicht nur quantitativ, sondern principiell verschieden; denn bei einer Einstellung der Spitze, bei der hier und da auch sichtbare Büschel übergehen, erkennt man, dass der Durchmesser dieses Büschels weit kleiner ist, als der des Glimmlichtkreises.

Der Durchmesser des Glimmlichtkreises und — soweit es sich beurteilen lässt — auch seine Helligkeit, sind unabhängig von der Art der elektrischen Ladung des Conductors. Leitet man statt der Spitze den Conductor zur Erde ab, so nimmt die Helligkeit bedeutend ab und die Umgrenzung verliert wesentlich an Schärfe. Bringt man in dies Entladungsgebiet Isolatoren (zwischen Conductor und Spitze), so wird der Glimmlichtkreis von dunkeln Schatten in den Umrissen des Isolators

1) Der Conductor war bei meinen Versuchen mit dem einen Pol einer Influenzmaschine mit zwei rotirenden Scheiben von 40 cm Durchmesser dauernd verbunden, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet war.

2) Offenbar identisch mit der von Kundt beobachteten Staubfigur. Vgl. A. Kundt, Pogg. Ann. 136, p. 612. 1869.

durchbrochen.¹⁾ Diese Schatten verschwinden aber nach kürzerer oder längerer Zeit vollkommen oder doch fast vollkommen.²⁾

Nach dieser Zeit setzt sich also die Entladung auch jenseits des Isolators fort. Man kann daraus wohl schliessen, dass die die Entladung befördernden Teilchen nicht aus dem Material der Spitze bestehen, sondern dass das umgebende Medium, die Luft, oder durch Ionisation modificirte Teile desselben den Elektrizitätstransport vermitteln. Dagegen ist es wohl denkbar, dass die sichtbare Büschelentladung von metallischen Teilchen herrührt.

Ordnet man nun zwei Spitzen so an, dass sich die Glimmkreise der einzelnen eigentlich überdecken müssten, so sieht man an der Stelle der gemeinsamen Sehne eine scharfe dunkle Linie. Hier geht offenbar keine Entladung des Conductors vor sich. Entfernt man das Spitzenpaar allmählich mehr und mehr von dem Conductor, so wird die Linie — wenn auch langsam — immer schärfer und schmaler, um schliesslich bei hinreichend grossem Abstand zwischen Spitzen und Conductor ganz zu verschwinden. Man sieht dann nur noch die Ansätze derselben am Rande des leuchtenden Gebietes. In das von den zwei Spitzen ausgehende Entladungsgebiet schneidet sich also ein von zwei Ebenen begrenztes keilförmiges Gebiet ein (AB in Fig. 3), innerhalb dessen eine Entladung nicht erfolgt.

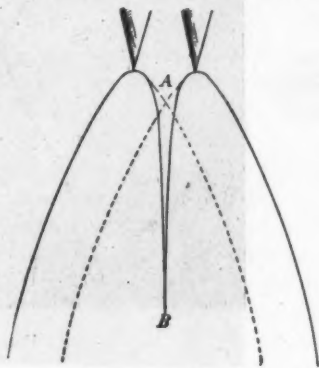


Fig. 3.

Bei mehr als zwei Spitzen erhält man mehr als eine Gerade, die sich in derselben Weise anordnen, wie die aus

1) W. Holtz, Gött. Nachr. p. 595. 602. 1880; p. 73. 1881; A. Bigli, Mem. d. R. Acad. delle Scienze d. Istituto di Bologna, Ser. IV. 2. p. 555, 1881; 3. p. 461. 1882; G. Quincke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 525. 1895.

2) G. Quincke, l. c.

Schwefelpulver gebildeten des früher beschriebenen Versuches, mit denen sie offenbar identisch sind.

Man kann die Figuren direct photographisch fixiren, wenn man zwischen die Seide und den Conductor ein Blatt Bromsilberpapier legt, das man am besten mit etwas Wachs an den 4 Ecken befestigt. Ich habe meist das Bromarytpapier der N.P.G.-Actien-Gesellschaft benutzt. Die Figuren 4 und 5 sind

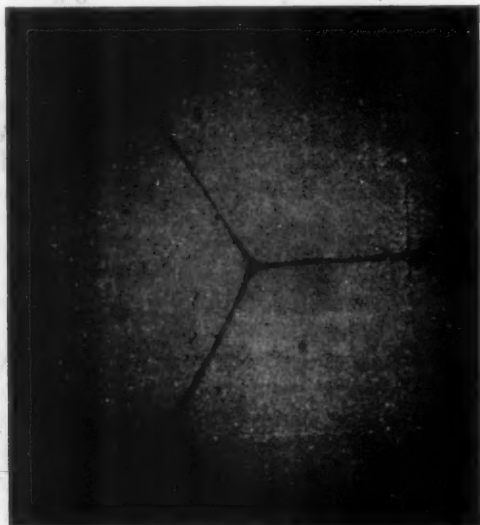


Fig. 4.

nach den so erhaltenen Papiernegativen durch Contactdruck hergestellt. Sie enthalten demnach noch die Structur des Papierses.

Zu beachten ist noch, dass die Linien an den Stellen, wo drei oder mehr zusammenstossen, in scharfen, hyperbelartigen Curven ineinander übergehen.

Wie das Zustandekommen des keilförmigen entladungsfreien Gebietes theoretisch zu erklären ist, darüber kann ich keine Angaben machen. Offenbar ist es eine Art Stauung der die Entladung befördernden Teilchen, die hier zu stande kommt.

Dass es in der That materielle Teilchen sind, die die Entladung vermitteln, geht aus folgendem Versuche hervor. Ein Flintglasrohr von 5,5 mm innerem Durchmesser wurde senkrecht gegen das von zwei Spitzen erzeugte keilförmige Gebiet gerichtet und zwar so, dass seine Mündung — soweit sich dies schätzen liess — nur wenige Millimeter von demselben



Fig. 5.

entfernt war. Lässt man nun einen Luftstrom aus der Mündung austreten, so baucht sich die auf der Seide erzeugte schwarze Linie an der entsprechenden Stelle aus. Die Teilchen werden also von dem Luftstrome beiseite getrieben (Fig. 6).

Die Geschwindigkeit des Luftstromes betrug 4,8 m/sec, sein Querschnitt im Durchmesser an der Austrittsstelle 5,5 mm, die Ablenkung der Teilchen an der Stelle der grössten Ausbauchung der schwarzen Linie im Mittel 2,7 mm. Nehmen

wir an, dass sich die Teilchen unter grosser Reibung bewegen, also ohne Trägheit, und nehmen wir ferner an, dass der Luftstrom an der Stelle, wo er auf die abzulenkenden Teilchen wirkt, noch denselben Durchmesser hat, wie an der Mündung des Glasrohres, so muss sich die Ablenkung zu der Wegstrecke, auf der die Ablenkung wirkt, verhalten wie die Geschwindigkeit des Luftstromes zu der elektrischen Teilchen, also



Fig. 6.

$$v \frac{\text{m}}{\text{sec}} : 4,8 \frac{\text{m}}{\text{sec}} = 5,5 \text{ mm} : 2,7 \text{ mm},$$

$$v = 9,8 \frac{\text{m}}{\text{sec}},$$

Ein zweiter Versuch mit einer Luftgeschwindigkeit von 9,5 m/sec ergab eine Verschiebung, die nicht ganz proportional der Luftgeschwindigkeit gewachsen war. Dieselbe betrug 4,2 mm, sodass man die Geschwindigkeit

$$v = 12,1 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$$

erhält.

Ein anderer Versuch, statt einen Luftstrom gegen die Teilchen zu blasen, das ganze System, Spitzen und Conductor um eine Axe rotiren zu lassen, ergab ebenfalls eine Verschiebung der schwarzen Linie von 1—2 mm. Doch ergaben die Resultate schlechte Uebereinstimmung, jedenfalls zum Teil durch die von den rotirenden Flächen mitgerissene Luft.

Es sei zum Schlusse noch darauf hingewiesen, dass man ähnliche geradlinige Figuren, wie die beschriebenen, auch bei Experimenten von ganz anderer Natur erhält. So haben Mills¹⁾ und später Lecher²⁾ zu ähnlichen Figuren angeordnete gerade Linien „chemischer Unthätigkeit“ gefunden, wenn sie von einzelnen Punkten aus in einer dünnen Flüssigkeitsschicht sich chemische Reactionen ausbreiten liessen.

1) E. J. Mills, Proc. Roy. Soc. 30. p. 68. 1880.

2) E. Lecher, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 82. II. Abt. p. 159. 1880.

Ferner treten derartige Figuren auf bei Flüssigkeitsströmungen in planparallelen Schichten, hervorgerufen durch Concentrations-¹⁾ oder Dichtigkeitsgefälle²⁾ in der Richtung senkrecht zur Oberfläche. H. Bénard erwärmte die eine Grenzfläche einer solchen Flüssigkeitsschicht. Es entstehen durch das Temperaturgefälle Wirbelströme, die in sechskantigen, aneinander grenzenden Wirbelgebieten verlaufen. An der Oberfläche zeichnen die Grenzen dieser Gebiete sich durch Erhebungen aus, die sich in sechseckigen Figuren aneinander schliessen.

Auch die Figuren, die Kundt³⁾ in schwingenden Luftplatten erhalten hat, und die er durch Lycopodiumpulver oder Korkfeilicht sichtbar macht, zeigen Verwandtschaft mit unseren Figuren. Die „Rippungen“, die zwei benachbarte sog. Doppelknoten verbinden, entsprechen hier den geraden Linien; die sog. einfachen Knoten, in denen eine wechselnde Dichtigkeit stattfindet, den Centren unserer Figuren.

Diese Aehnlichkeiten mit den eben beschriebenen elektrischen Erscheinungen sind freilich zunächst nur äusserlich.

Heidelberg, den 24. Juni, 1901.

1) E. H. Weber, Pogg. Ann. 94. p. 452. 1855.

2) H. Bénard, Ann. de chim. et phys. (7) 23. p. 62. 1901.

3) A. Kundt, Zür. Vierteljahrschr. 13. p. 317. 1869; Pogg. Ann. 150. p. 177. 1873.

(Eingegangen 25. Juni 1901.)

**7. Ueber die Diffusion von Wasserstoff durch
Palladium¹⁾;
von A. Winkelmann.**

Graham²⁾ beobachtete zuerst, dass das Palladium die Fähigkeit hat, grosse Mengen von Wasserstoff zu absorbiren. Diese Absorption war am grössten, wenn das Palladium die Kathode in einem Wasservoltameter bildete. Mit wachsender Temperatur nimmt die Absorption ab. Ferner fand Graham, dass das glühende Palladium von Wasserstoff durchdrungen wird; aber auch bei gewöhnlicher Temperatur lässt ein Palladiumblech Wasserstoff durchwandern, wenn, wie Beetz³⁾ fand, auf der einen Seite des Bleches Wasserstoff elektrolytisch entwickelt wird. Die auf diese Weise durchtretende Menge ist indessen, wie früher Graham gezeigt hatte, so gering, dass sie sich nicht manometrisch nachweisen lässt.

Die Abhängigkeit der Diffusion des Wasserstoffs von dem Druck des diffundirenden Gases ist, soviel mir bekannt, bisher nicht näher untersucht. Diese Untersuchung bildet den Gegenstand der folgenden Arbeit.

§ 1.

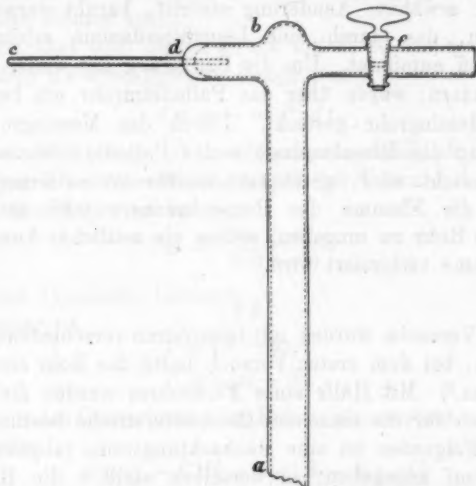
Der zuerst benutzte Apparat ist in nachstehender Figur abgebildet. Das Glasrohr *ab* von 50 cm Länge und 0,94 cm innerem Durchmesser trägt das Palladiumrohr *cd*, bei *d* offen, bei *c* geschlossen, von 8 cm Länge und 0,15 cm innerem Durchmesser. Gegenüber dem Rohr *cb* befindet sich der Hahn *f*. Um das Rohr mit Wasserstoff zu füllen, neigt man dasselbe unter 50—60°, sodass *c* nach oben kommt, und lässt

1) In der med.-naturw. Gesellsch. zu Jena am 17. Mai 1901 im Auszuge mitgeteilt.

2) Th. Graham, Pogg. Ann. 136. p. 317. 1869.

3) W. Beetz, Sitzungsber. der Bayer. Akad. p. 157. 1878; Wied. Ann. 5. p. 1. 1878.

durch den Hahn *f* längere Zeit Wasserstoff eintreten. Dann wird, während der Durchgang des Gases fort dauert, *a b* wieder aufgerichtet und unter *a* eine hinreichend grosse Schale mit



Quecksilber gestellt. Schliesst man den Hahn *f* und stellt unter *c d* einen Bunsenbrenner, so steigt das Quecksilber in dem Rohre *a b* sehr rasch in die Höhe, wie folgendes Beispiel zeigt.

Zeit in sec	Quecksilber- höhe in cm	Zeit in sec	Quecksilber- höhe in cm
0	0	60	23,5
15	9	120	27,5
30	17	180	30,5
45	21	240	33,5

In den ersten 60 sec ist in dem obigen Beispiel das Quecksilber um 23,5 cm gestiegen; in den folgenden 60 sec aber bloss um 4 cm. Aus dieser starken Abnahme des weiteren Steigens geht hervor, dass der anfängliche Zustand des Rohres sich schnell ändert. Diese Aenderung wird durch eine Aenderung der Absorption und durch einen weiteren Umstand bedingt, der unten erwähnt wird. Wenn man deshalb die Diffusion allein beobachten will, muss man mit der Beobachtung so lange warten, bis ein stationärer Zustand eingetreten ist. Man kann dies einfach dadurch erzielen, dass man während

der ersten Zeit¹⁾ der Erwärmung des Palladiumröhrchens den Hahn *f*, der mit dem Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung steht, offen lässt. Der zweite Umstand, durch den die oben erwähnte Aenderung eintritt, beruht darauf, dass Palladium, das durch eine Leuchtgasflamme erhitzt wird, Kohlenstoff aufnimmt. Um die Berührung mit dieser Flamme zu verhindern, wurde über das Palladiumrohr ein beiderseits offenes Messingrohr gesteckt. Durch das Messingrohr wird gleichzeitig die Einschmelzstelle des Palladiumröhrchens, die leicht undicht wird, geschützt; hierfür ist es ferner zweckmässig, die Flamme des Bunsenbrenners noch mit einem conischen Rohr zu umgeben, sodass ein seitliches Ausschlagen der Flamme verhindert wird.

§ 2.

Die Versuche wurden mit Glasröhren verschiedener Länge angestellt; bei dem ersten Versuch hatte das Rohr eine Länge von 50 cm.²⁾ Mit Hülfe eines Fernrohres wurden die Durchgangszeiten für die einzelnen Centimeterstriche bestimmt.

Im Folgenden ist eine Beobachtungsreihe (abgekürzt von 5 zu 5 cm) angegeben; in derselben stellt *h* die Höhe der Quecksilbersäule im Rohr über dem äusseren Quecksilberniveau dar, unter *t* stehen die Zeiten in sec.

Barometer 75,6 cm. Temperatur der Umgebung 18,0°.

<i>h</i> ³⁾ cm	<i>t</i> sec	Differenzen der Zeiten
8,33	0	
13,41	292,5	292,5
18,49	570,5	278,0
23,57	829	258,5
28,65	1072	243,0
33,73	1297,5	225,5
38,81	1510,5	213

1) Es ist mehrfach $\frac{1}{2}$ Stunde gewartet.

2) Ein solches Rohr eignet sich auch gut als Demonstrationsapparat; derselbe kann von Hrn. E. Gundelach in Gehlberg (Thüringen) bezogen werden.

3) Dass die Differenzen der *h* nicht gleich 5 cm, sondern 5,08 cm sind, ist darin begründet, dass beim Steigen des Quecksilbers in dem Glasrohre das äussere Niveau sinkt.

Um den Zusammenhang dieser Zahlen zu erkennen, kann man die naheliegende Annahme machen, dass die Menge des diffundirenden Gases proportional dem jeweiligen Druck im Innern des Rohres ist.

Bezeichnet man diesen Druck mit P , so hat man für die in der Zeit dt durchgehende Menge dm

$$(1) \quad dm = -a \cdot P \cdot dt.$$

Bezeichnet ferner B den Barometerstand, H die Höhe, q den Querschnitt des Glasrohres, V das Volumen, τ die Temperatur des Gases, so ist

$$m = \frac{C \cdot V \cdot P}{76(1 + a\tau)},$$

wo C eine Constante bedeutet.

Ferner ist

$$P = (B - h),$$

$$V = q(H - h),$$

wenn man den Querschnitt q des Rohres als constant voraussetzt.

Daher

$$dm = -C\{H - h + B - h\}q \cdot dh$$

und deshalb aus (1)

$$a(B - h)dt = C \cdot q(H + B - 2h)dh.$$

Integrirt man zwischen den Grenzen t_1 und t_0 bez. h_1 und h_0 , so ergibt sich

$$(2) \quad (H - B) \log \text{nat} \frac{B - h_0}{B - h_1} + 2(h_1 - h_0) = A(t_1 - t_0),$$

wenn $A = (a/C \cdot q)$ gesetzt wird.

Die Gleichung (2) liefert aus den bereits mitgetheilten Beobachtungen folgende Werte für A , wenn $h_0 = 8,33$ gesetzt wird.

h cm	A
8,33	—
13,41	0,02689
18,49	0,02770
23,57	0,02822
28,65	0,02865
33,73	0,02907
38,81	0,02938

Die Werte für A sind nicht constant, sondern wachsen mit wachsendem h und zwar in dem obigen Beispiel um etwa 9 Proc. Mit abnehmendem Druck des Gases diffundirt also eine grössere Gasmenge, als der Annahme entspricht, die der Gleichung (1) zu Grunde liegt.

Es möge hier gleich bemerkt werden, dass die Veränderung von A nicht in einem veränderlichen Rohrquerschnitt ihren Grund hat; denn eine Calibrirung des Rohres zeigte, dass die Caliberfehler nur einen verschwindenden Einfluss auf A haben.

Von grossem Einfluss für den gleichmässigen Gang der Diffusion ist die Constanz der Temperatur des erwärmten Palladiumröhrchens. Da über diese Constanz keine unmittelbare Beobachtung vorliegt, könnte man versucht sein, das Wachstum von A einer Veränderung des Gasdruckes zuzuschreiben. Es hat sich aber bei zahlreichen Versuchen jedesmal der gleiche Gang von A herausgestellt, sodass die eventuelle Variation des Gasdruckes nicht als Ursache hierfür herangezogen werden kann. Trotzdem ist es möglich, dass das Palladiumröhrchen Temperaturänderungen erfahre und dass diese für das Wachstum von A , wenn auch nur in sehr geringem Maasse, mitwirken. Der durch das Palladiumrohr diffundirende Wasserstoff wird erst in dem Rohre selbst erwärmt. Setzt man eine constante Wärmezufuhr für das Palladiumrohr voraus, so wird die Temperatur des Rohres eine bestimmte Höhe T erreichen, wenn keine Wasserstoffdiffusion stattfindet. Tritt aber diese Diffusion ein, so wird die Temperatur niedriger als T werden und zwar um so mehr, je mehr Wasserstoff in der Zeiteinheit durch das Rohr diffundirt. Es ist bekannt, dass die Diffusion durch Palladium unter sonst gleichen Umständen gleichzeitig mit der Temperatur zunimmt. Wendet man dies auf den vorliegenden Fall an, so ergibt sich, dass im Anfang des Versuches bei grösserem Druck des Wasserstoffes die Temperatur des Palladiumrohres niedriger ist, als später, wenn der Druck des Wasserstoffes abgenommen hat, oder dass die Diffusion des Wasserstoffes schliesslich stärker ist als sie nach der Gleichung (1) sich ergibt. In welchem Maasse die Temperaturänderung von Einfluss ist, lässt sich nicht unmittelbar erkennen; nach der Menge des Wasserstoffes, die in der Zeit-

einheit durch das Röhrchen hindurchtritt und die später für einen speciellen Fall angegeben wird, wird man nur einen minimalen Einfluss erwarten können; eine Erklärung für den oben mitgeteilten Gang der Grösse A lässt sich hierdurch nicht geben.

Um den Beobachtungen gerecht zu werden, kann man versuchen, in die Gleichung (1) eine unbekannte Potenz z des Druckes P einzuführen.

Setzt man deshalb

$$(3) \quad dm = -a \cdot P^z \cdot dt,$$

so wird unter den gleichen Voraussetzungen wie früher das Integral

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} & (B - h_0)^{1-z} \left\{ \frac{2(B - h_0)}{2-z} + \frac{H-B}{1-z} \right\} \\ & - (B - h_1)^{1-z} \left\{ \frac{2(B - h_1)}{2-z} + \frac{H-B}{1-z} \right\} = A(t_1 - t_0). \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung liefert in Verbindung mit einer zweiten ebenso gebauten folgende Resultate für die bereits mitgeteilte Versuchsreihe.

Tabelle I.

	$H = 48 \text{ cm,}$	$z = 0,71$	
	$B = 75,6 \text{ cm,}$	$\log A = 0,96514 - 2.$	
$h \text{ cm}$	$t \text{ sec}$ beob.	$t \text{ sec}$ ber.	Differenz beob.—ber.
8,38	0	0	0
13,41	292,5	290,6	+ 1,9
18,49	570,5	567,2	+ 3,3
23,57	829,0	829,4	- 0,4
28,65	1072	1075,4	- 3,4
33,73	1297,5	1303,3	- 5,8
38,81	1510,5	1510,4	+ 0,1

Die Differenzen der letzten Reihe überschreiten nur einmal die zulässigen Beobachtungsfehler. Bei später ausgeführten Versuchen wurden die Differenzen noch geringer.

§ 3.

Ich unterlasse aber die weiteren Versuchsreihen hier mitzuteilen, da die Formel (3), nach welcher die diffundierende

Menge nicht proportional dem Drucke P , sondern proportional einer Potenz von P vor sich geht, einen rein empirischen Charakter trägt, und sich nicht einsehen lässt, weshalb die Grösse der Diffusion nicht proportional dem wirksamen Drucke sein soll. Bei einer Besprechung dieses Sachverhaltes mit Hrn. Straubel wies dieser auf die Möglichkeit hin, dass eine Dissociation des Wasserstoffs eintritt und dass nur die dissociirten Molecüle des Wasserstoffs, d. h. die Atome, befähigt seien, die Palladiumwand zu passiren. Setzt man voraus, dass der Druck der dissociirten Molecüle p_1 sei, der der nicht dissociirten Molecüle p , so ist der Gesamtdruck P

$$(5) \quad P = p_1 + p.$$

Der wirksame Druck p_1 ist unter diesen Umständen kleiner als der Gesamtdruck P und lässt sich so bestimmen.

Das Gesetz der Massenwirkung¹⁾ liefert eine Beziehung des Druckes p_1 und p , nämlich

$$(6) \quad \frac{p_1^2}{p} = K,$$

wo K eine Constante bezeichnet.

Aus (5) und (6) ergibt sich

$$p_1 = \sqrt{K} \left\{ \sqrt{P + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}} \right\}.$$

Setzt man deshalb entsprechend der Gleichung (1)

$$(7) \quad dm = -a \cdot p_1 \cdot dt,$$

so erhält man

$$a \sqrt{K} \left\{ \sqrt{P + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}} \right\} dt = C \cdot q (H + B - 2h) dh.$$

Berücksichtigt man, dass

$$P = B - h,$$

so ergibt sich

$$\frac{\{H - B + 2(B - h)\} dh}{\sqrt{B - h + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}}} = \frac{a \cdot \sqrt{K}}{C \cdot q} dt,$$

1) Vgl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie p. 352. 1893.

und daraus durch Integration

$$(8) \quad \begin{cases} (H - B) \sqrt{\frac{K}{4}} \log \operatorname{nat} \frac{y_0}{y_1} + (H - B + K)(y_0 - y_1) \\ + 3 \sqrt{\frac{K}{4}} (y_0^3 - y_1^3) + \frac{3}{2} (y_0^2 - y_1^2) = A' (t_1 - t_0), \end{cases}$$

wenn

$$y_0 = \sqrt{B - h_0 + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}},$$

$$y_1 = \sqrt{B - h_1 + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}},$$

$$A' = \frac{a \sqrt{K}}{C \cdot q}$$

gesetzt wird.

Die Gleichung (8) liefert mit einer zweiten ebenso gebauten die Grössen K und A' .

Die früher schon mitgeteilte Versuchsreihe ergibt

Tabelle II.

$$\frac{K}{4} = 12,25,$$

$$H = 48 \text{ cm},$$

$$\log A' = 0,22824 - 1,$$

$$B = 75,6 \text{ cm}.$$

h cm	t sec		Differenz beob.—ber.
	beob.	ber.	
8,33	0	0	0
13,41	292,5	289,1	+ 3,4
18,49	570,5	566,1	+ 4,4
23,57	829,0	828,6	+ 0,4
28,65	1072,0	1074,0	- 2,0
33,73	1297,5	1301,6	- 4,1
38,81	1510,5	1510,4	+ 0,1

Eine zweite Versuchsreihe mit dem gleichen Apparate ergab

Tabelle III.

$$\frac{K}{4} = 23,04,$$

$$H = 48 \text{ cm},$$

$$\log A' = 0,36206 - 1,$$

$$B = 75,6 \text{ cm}.$$

h cm	t sec		Differenz beob.—ber.
	beob.	ber.	
8,33	0	0	0
13,41	247,0	246,3	+ 0,7
18,49	483,0	482,0	+ 1,0
23,57	706,0	706,3	- 0,3
28,65	915,5	917,7	- 2,2
33,73	1112,5	1110,6	+ 1,9
38,81	1297,5	1297,3	- 0,2

Während in den beiden obigen Versuchsreihen die Höhe H des Glasrohres kleiner als die Barometerhöhe B war, wurde jetzt ein Rohr mit einer beträchtlich grösseren Höhe benutzt; dasselbe wurde mit der Quecksilberpumpe verbunden, um mit Wasserstoff gefüllt zu werden.

Tabelle IV.

$$\frac{K}{4} = 0,0605, \quad H = 117,0 \text{ cm},$$

$$\log A' = 0,16234 - 1, \quad B = 75,6 \text{ cm}.$$

h cm	t sec beob.	t sec ber.	Differenz beob.—ber.
6,20	0	0	0
16,36	754,5	757,2	- 2,7
26,52	1494,5	1498,9	- 4,4
36,68	2207	2207,3	- 0,3
46,84	2900	2891,5	+ 8,5
57,00	3568	3563,3	+ 4,7
67,16	4266	4266,3	- 0,3

Die vorstehende Beobachtungsreihe ist sehr weit geführt, da die zuletzt beobachtete Höhe nur um 8,43 cm vom Barometerdruck absteht.

Schliesslich wurde noch eine Anordnung getroffen, bei der das Gasvolumen während des Versuches als constant betrachtet werden konnte. In ein Rohr von etwa 50 cm Länge und 0,69 qcm Querschnitt wurde ein engeres Rohr von 0,0049 qcm Querschnitt eingekittet; die Querschnitte der beiden Rohre verhalten sich also wie 140,8:1. Die Beobachtung wurde ausgeführt während das Quecksilber in dem engen Rohre um etwa 40 cm in die Höhe stieg. Hierdurch tritt eine Volumenverminderung um 0,196 ccm ein, während das Gesamtvolumen 34,5 ccm war. Die gesamte Volumenänderung beträgt demnach nur 0,0057 des ursprünglichen Volumens und kann vernachlässigt werden.

Setzt man $V = \text{const.}$, so erhält man statt der Gleichung (8)

$$(9) \quad \sqrt{\frac{K}{4}} \log \text{nat} \frac{y_0}{y_1} + (y_0 - y_1) = A''(t_1 - t_0),$$

wo y_0 und y_1 die gleiche Bedeutung wie früher haben, und A'' eine neue Constante bezeichnet.

Das enge Rohr war in Millimeter geteilt; es wurde die Stellung des Quecksilbers von 300 zu 300 sec abgelesen. Die Füllung mit Wasserstoff wurde auch hier mit Hilfe der Quecksilberpumpe gemacht.

Tabelle V.

$$\frac{K}{4} = 7,502,$$

$$B = 75,67 \text{ cm.}$$

$$\log A'' = 0,39941 - 3,$$

h cm	t sec		Differenz beob.—ber.
	beob.	ber.	
16,55	0	0	0
24,36	300	300,5	— 0,5
31,42	600	601,1	— 1,1
37,72	900	897,8	+ 2,2
43,42	1200	1198,1	+ 1,9
48,56	1500	1503,7	— 3,7
53,01	1800	1804,6	— 4,6
56,76	2100	2095,0	+ 5,0

Vergleicht man die beobachteten und berechneten Werte in den mitgeteilten Versuchsreihen, so ergibt sich eine genügende Uebereinstimmung. Es folgt deshalb aus diesen Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Diffusion des Wasserstoffs durch das Palladium in hoher Temperatur in Form von Atomen vor sich geht; denn nur dann lassen die Versuche sich mit dem Satze vereinigen, dass die diffundirte Menge proportional dem wirksamen Drucke ist.

Hr. C. Hoitsema¹⁾ kommt bei der Untersuchung der Absorption von Wasserstoff durch Palladium ebenfalls zu dem Resultat, dass der Molecularzustand des gelösten Wasserstoffs unter gewissen Bedingungen einatomig sei. Er sagt: „Die Annahme liegt also nahe, dass Wasserstoff in Palladium unter geringem Druck sich lösend, einatomige Constitution annimmt; dagegen diejenige von H₂ bei grösserem Wasserstoffgehalt, bei grösserer Dichte.“

§ 4.

In den mitgeteilten Versuchsreihen zeigen die Werte von K beträchtliche Unterschiede. Berechnet man aus denselben die

1) C. Hoitsema, Zeitschr. f. physik. Chem. 17. p. 40. 1895.

Größen p_1 , die den Druck der dissociirten Molecüle darstellen für den anfänglichen Gesamtdruck P , so ergibt sich:

Tabelle	K	P (cm)	p_1 (cm)	p (cm)
II	49,00	67,27	37,92	29,95
III	92,16	67,27	45,15	22,12
IV	0,2420	69,30	3,98	65,32
V	30,008	59,12	29,70	29,42

In dieser Zusammenstellung ist zu bemerken, dass nur die beiden ersten Werte (Tab. II u. III) sich auf das gleiche Palladiumröhrchen beziehen. Die Differenzen der p_1 sind hier vermutlich durch die verschiedene Temperatur des Palladiumröhrchens in den beiden Versuchsreihen bedingt. Von den beiden anderen Versuchsreihen (Tab. IV u. V) zeigt besonders die erste einen sehr kleinen Wert von p_1 . Es ist wahrscheinlich, dass dies durch die Temperatur des Röhrchens nicht allein verursacht ist, sondern dass das Palladium dieses Röhrchens eine andere Beschaffenheit durch Verunreinigung mit anderen Metallen eventuell auch Kohlenstoff besessen hat.

Um die Temperatur des Palladiumröhrchens während des Versuches sicherer in der Hand zu haben, als es mittels einer Gasflamme möglich ist, wurde versucht, das Palladium elektrisch zum Glühen zu bringen. Die Versuche schlugen aber fehl, weil die Einschmelzstelle des Röhrchens in dem Glase immer sehr bald undicht wurde.

§ 5.

Bestimmt man die Gasmenge, die durch die Oberfläche des Röhrchens in der Zeiteinheit durchtritt, so liefern die verschiedenen Versuche aus den bereits angegebenen Gründen verschiedene Werte. Um einen Wert wenigstens annähernd zu erhalten, möge der Versuch aus Tab. III, der die stärkste Diffusion zeigte, benutzt werden. Nimmt man an, dass die Oberfläche des Röhrchens auf eine Länge von 3 cm durchlässig war, so findet man unter Berücksichtigung folgender Daten:

Wandstärke des Röhrchens	0,0102 cm,
Durchmesser „ „	0,175 „

dass bei Atmosphärendruck durch 1 qcm Oberfläche des Palladiums, das 0,0102 cm dick war, in 1 Sec. 0,0080 ccm Wasserstoff durchtritt.

Zur Vergleichung möge eine Beobachtung von Graham angeführt werden, die sich auf glühendes Platin bezieht. Graham¹⁾ fand, dass durch 1 qm glühendes Platin in 1 Min. 489,2 ccm Wasserstoff diffundiren. Bezieht man diese Angabe auf Quadratcentimeter und Secunden, so findet man, dass beim glühenden Platin, das 0,11 cm dick war, durch 1 qcm in 1 Sec. 0,000815 ccm Wasserstoff hindurchtreten. Wenn man annimmt, dass die diffundirte Gasmenge umgekehrt proportional der Wandstärke des Metalles ist, würde der Graham'sche Versuch für ein 0,01 cm dickes Platin 0,00815 ccm Wasserstoff pro Quadratcentimeter und Secunde liefern. Diese Zahl ist ein wenig grösser, als die oben für Palladium angegebene, wobei aber zu bemerken ist, dass das Platin bei Graham viel höher erwärmt war, als das Palladium in unseren Versuchen. Für letzteres Metall, das „bis dicht an die Rotglühhitze“ erwärmt war, giebt Graham²⁾ an, dass bei einer Schichtdicke von 0,1 cm pro Quadratmeter 423 ccm in 1 Min. diffundiren. Dies liefert pro Secunde, Quadratcentimeter und 0,01 cm Dicke 0,00705 ccm, eine Zahl, die etwas kleiner als die hier gefundene ist.

Fasst man das Resultat der mitgetheilten Versuche kurz zusammen, so ergibt sich:

Die durch glühendes Palladium diffundirende Menge Wasserstoff ist nicht proportional dem jeweiligen Druck des Wasserstoffs; vielmehr wird mit abnehmendem Druck die Gasmenge grösser, als dieser Annahme entspricht. Setzt man voraus, dass eine Dissociation des Wasserstoffs eintritt, und dass die diffundirende Gasmenge dem Druck der dissociirten Molecüle proportional ist, so werden die Versuche genügend dargestellt. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass durch glühendes Palladium bei den hier in Betracht gezogenen Temperaturen nur die Atome, nicht aber die Molecüle des Wasserstoffs hindurchtreten.

Jena, im Juni 1901.

1) Th. Graham, Pogg. Ann. 129. p. 580. 1866.

2) l. c. p. 602.

(Eingegangen 24. Juni 1901.)

8. Zur Kenntnis der Polarisationscapacität des blanken Platins; von P. Schönherr.

§ 1. Es ist bereits von Scott¹⁾ ausgesprochen worden, dass die Polarisationscapacität des Platins hauptsächlich durch die occludirten Gase bedingt ist. Hierfür spricht auch die von Gordon²⁾ constatirte Thatsache, welche ich bestätigt fand, dass Zusatz von Platinsulfat zu verdünnter Schwefelsäure die Capacität des Platins in dem genannten Elektrolyten unverändert lässt. Ferner ist von Scott ausgesprochen worden, dass die Polarisationscapacität mit der Concentration des occludirten Gases wachsen muss. Gordon und Scott haben diese Folgerung dadurch geprüft, dass sie den Gehalt an occludirten Gasen durch anodische oder kathodische Polarisation steigerten.

In der vorliegenden Untersuchung wird vorzugsweise der umgekehrte Weg eingeschlagen, nämlich die Polarisationscapacität möglichst gasfreier Zellen untersucht. Für solche fand Gubkin³⁾, dass die elektromotorische Kraft am Platin durch eine sehr kleine Wasserstoffzufuhr sehr stark verändert wurde. Entsprechend hatte früher Lindeck⁴⁾ gezeigt, dass die elektromotorische Kraft zwischen Hg und ZnSO_4 durch Beimengung von 0,00015 Proc. Zn zum Hg um 1,17 Volt erniedrigt wird, und dass eine bestimmte kleine Vermehrung des Zn-Gehaltes einen um so geringeren Einfluss hat, je grösser der schon vorhandene Zn-Gehalt ist. Da nun die Polarisationscapacität einer Zelle $C = dq/dp$, worin dp die Aenderung der elektromotorischen Kraft bedeutet, welche eintritt, wenn die Elektrizitätsmenge dq durch die Zelle geschickt wird, so waren von möglichst gasfrei gemachten Zellen sehr kleine Capacitäten

1) A. M. Scott, Wied. Ann. 67. p. 388. 1899.

2) C. M. Gordon, Wied. Ann. 61. p. 1. 1897.

3) G. Gubkin, Inaug.-Diss., Freiburg i. B. 1886.

4) St. Lindeck, Wied. Ann. 35. p. 311. 1888.

zu erwarten. Der Versuch hat diese Erwartung vollauf bestätigt.

§ 2. Die Capacität wurde nach dem Vorgang von M. Wien,¹⁾ Orlich²⁾ und E. Neumann³⁾ gemessen, indem in den einen Zweig einer durch ein kleines Inductorium J mit Saitenunterbrecher betriebenen Wheatstone'schen Drahtcombination die Capacität C und eine regulirbare Selbstinduction P eingeschaltet wurde. Die Brücke enthielt ein Rubens'sches Vibrationsgalvanometer V . Giebt dieses keinen Ausschlag, so ist

$$(1) \quad C = \frac{\cos \psi}{P \cdot m^2}, \quad w_1 + \frac{\sin \psi}{C \cdot m} = \frac{w_2 w_3}{w_4}.$$

Hier bedeutet $m/2\pi$ die Schwingungszahl des Vibrationsgalvanometers, w_1 den Ohm'schen Widerstand des betrachteten Zweiges, w_2 den Widerstand des 1 gegenüberliegenden Zweiges. Die Grössen C und ψ sind dadurch bestimmt, dass, wenn der vom Vibrationsgalvanometer angezeigte Teil des Stromes $= a \sin mt$ gesetzt wird, dann für die Polarisation p der Ausdruck

$$(2) \quad p = \frac{a}{C \cdot m} \cdot \sin \left\{ mt - \left(\frac{\pi}{2} - \psi \right) \right\}$$

angenommen ist.

§ 3. Die Bestimmung von w_1 war für meine Zellen nicht wohl ausführbar; doch ist ψ für den von mir untersuchten Fall der Polarisation des Platins in verdünnter Schwefelsäure von Hrn. M. Wien bestimmt und zu $3\frac{1}{2}^\circ$ gefunden worden. Setzt man also in den Ausdruck für die Capacität (1) $\psi = 0$, so begeht man einen Fehler von nur $1\frac{1}{2}$ pro mille. Dagegen ist die scheinbare Widerstandszunahme $\sin \psi / C \cdot m$ für $\psi = 3\frac{1}{2}^\circ$ schon sehr merklich (§ 6).

§ 4. Die benutzten Zellen bestanden aus zwei gleichen Elektroden, die Capacität C_1 pro qcm wurde nach der angenähert richtigen Formel

$$C_1 = C \cdot \frac{2}{f}$$

berechnet.

1) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 37. 1896.

2) E. Orlich, Inaug.-Diss., Berlin 1896.

3) E. Neumann, Wied. Ann. 67. p. 500. 1899.

Die Schwingungszahl der Saite des Vibrationsgalvanometers wurde nach einer von Fr. Neumann benutzten Methode bestimmt; sie betrug in den meisten Fällen

$$85 = \frac{m}{2\pi}.$$

§ 5. Fig. 1 zeigt die erste der benutzten Zellen in $\frac{1}{3}$ nat. Grösse. Die Elektroden E_1, E_2 , Platinbleche von $2 \times 3 = 6$ qcm Flächeninhalt, wurden durch Glasperlen in einem Abstand von 0,6 cm gehalten. Die Zuleitung zu den Elektroden geschah

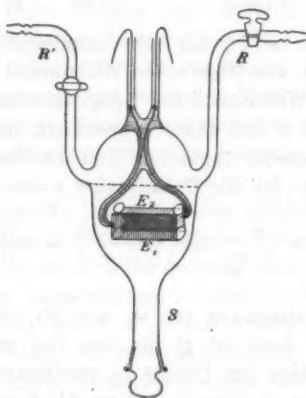


Fig. 1.

durch die eingeschmolzenen Platindrähte. Die Füllung wurde durch den Stutzen S bewerkstelligt, welcher durch einen Glasschliff verschliessbar war. Das Ganze befand sich in einem mit dem benutzten Elektrolyten (0,1 norm. Schwefelsäure) gefüllten Becherglase, wobei der Glasschliff nicht gefettet war.

§ 6. *Änderung der Capacität mit der Zeit nach dem Ansetzen.* Der Apparat wurde so, wie er vom Glasbläser kam, gereinigt, mit dem Elektrolyten gefüllt und die Veränderung der Capacität sowie des scheinbaren Widerstandes $w' = w_2 w_4 / w_3$ mit der Zeit verfolgt. Die umstehende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Temperatur	Zeit nach Ansetzen	C_1	w'	w'_{15°
14,2	4 ^m	77,1	5,56	5,50
14,2	20	73,8	5,66	5,59
14,3	34	71,5	5,72	5,66
14,5	47,5	69,6	5,80	5,76
14,6	1 ^h 0	68,0	5,84	5,80
14,9	28,5	66,5	5,91	5,90
15,0	2 0,5	65,0	5,97	5,97
15,3	33	63,3	—	—
15,4	42	63,1	5,97	6,01
16,8	7 58	56,7	6,22	6,39
16,8	8 14	56,5	6,22	6,39
16,8	18	56,5	6,22	6,39
14,8	23 12	50,4	—	—
15,0	39	50,2	—	—
15,7	25 16	50,0	6,46	6,53
16,1	26 34	49,3	6,46	6,57
14,0	49 14	45,2	6,63	6,54
11,8	71 57	43,6	6,83	6,51

Die Capacität sinkt regelmässig mit der Zeit, in 72 Stunden von 77,1 auf 43,6, zuerst schneller, dann langsamer fallend. Zugleich wächst der scheinbare Widerstand. Derselbe ist in der letzten Columnne mit dem Temperaturcoefficienten des Elektrolyten auf 15° reducirt, was eine kleine Ungenauigkeit enthält, da der Temperaturcoefficient nur für den Ohm'schen Widerstand des Elektrolyten gilt. Macht man die jedenfalls nicht genau zutreffende Annahme, dass die Phasengrösse ψ in der ganzen Reihe constant geblieben ist, dann ergibt sich aus der ersten (1) und vorletzten Beobachtung (2)

$$\sin \psi = \frac{(w'_2 - w'_1) \cdot m \cdot C_1 \cdot C_2}{C_1 - C_2} = \frac{1,0785 \cdot 2 \pi \cdot 77,1 \cdot 45,2}{31,9} \cdot 10^{-6},$$

$$= 0,0624,$$

$$\psi = 3^\circ 35',$$

was der Grössenordnung nach mit dem Wien'schen Werte übereinstimmt.

Die Abnahme der Capacität mit der Zeit nach dem Ansetzen der Zelle ist vielfach beobachtet worden (Blondlot¹⁾, Bouty²⁾, Lietzau³⁾, Orlich⁴⁾. Nach § 1 wird man annehmen müssen, dass mit der Zeit Gas von der Trennungsfläche zwischen Platin und dem Elektrolyten verschwindet. Dies könnte geschehen, indem eine ursprünglich anhaftende Gasschicht fort-diffundirt, vielleicht auch, indem die Diffusion im Elektrolyten schneller als im Platin erfolgt.

§ 7. Die Zelle wurde nunmehr in dem § 5 erwähnten Becherglase in einem Sandbade auf 79° erhitzt. Die Capacität C_1 stieg von 41,1 Mikrof. bei 20° auf 44,5 bei 60°, sank beim Erhitzen bei 79° auf 40,5 und war nach der Abkühlung bei 17,2° auf 25,6 gefallen. Ursprünglich, bei 20°, betrug der scheinbare Widerstand 7,16 Ω , nach dem Erhitzen bei 17,2° 8,69 Ω . Wiederholung dieses Processes erniedrigte die Capacität auf 22,2 Mikrof.

Verschiedene ähnliche Versuche führten zu demselben Resultat, das sich vermöge der durch das Auskochen bewirkten Verminderung des Gasgehaltes an der Grenzfläche zwischen Platin und dem Elektrolyten erklärt.

§ 8. Es wurde nunmehr versucht, die Zelle durch Gaszufuhr in den alten Zustand zurückzubringen. Zunächst wurde Wasserstoff aus chemisch reinem Zink mittels der Röhren R_1 , R_2 eingeführt, sodass das Gas über der Flüssigkeit lagerte, darauf die Zelle umgedreht, sodass die Platten mit dem Gas in Berührung kamen, und geschüttelt.

Es gelang so schliesslich, die Capacität von dem Anfangswert 20 auf 33,4 hinaufzubringen. Sauerstoffzufuhr hatte keinen Einfluss. Wurde indessen mittels einer in das Becherglas gestellten Hülfelektrode elektrolytisch Wasserstoff oder Sauerstoff an den Elektroden entwickelt, so gelang es, besonders durch die Sauerstoffpolarisation, die Capacität wieder ungefähr bis zu dem gleich nach Ansetzen der Zelle beobachteten Anfangswert 73,8 hinauf zu steigern.

1) R. Blondlot, Journ. de Phys. (1) 10. p. 277. 1881.

2) E. Bouty, Ann. de chim. et phys. 3. p. 145. 1894.

3) W. Lietzau, Wied. Ann. 55. p. 338. 1895.

4) l. c.

§ 9. Es ist bekannt, dass die Capacität des Platins durch das Platiniren stark erhöht wird. Zugleich zeigt nach den Versuchen von M. Wien das platinirte Platin eine ziemlich starke Abnahme der Capacität mit wachsender Schwingungsdauer, während die Capacität des blanken Platins von der Schwingungsdauer beinahe unabhängig ist.

Andererseits nimmt die Capacität der blanken Platinelektroden nach dem vorigen Paragraph zu, wenn man sie polarisirt. Diese Thatsachen führen auf die Frage, ob auch die Capacität des blanken, aber polarisirten Platins mit der Schwingungsdauer stark veränderlich ist. Zur Beantwortung dieser Frage musste die Capacität für Wechselstrom für verschiedene Schwingungsdauer gemessen werden, während auf die Platinelektroden der Zelle eine constante polarisirende Kraft wirkte. Solche Messungen wurden schon von Orlich an Hg-Elektroden angestellt; Fig. 2 zeigt die von mir benutzte Anordnung, in welcher die Zelle durch die Accumulatorenatterie *B* polarisirt gehalten wird. Bei den folgenden Versuchen betrug die angelegte Kraft 1,9 Volt. Die benutzten Schwingungszahlen betrugen 85 und 269 pro Secunde.

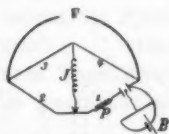


Fig. 2.

V Vibrationsgalvanometer.
J Secundärspule des Inductoriums. *P* Variable Selbst-induction. *B* Batterie.

Die folgende Tabelle enthält die gewonnenen Ergebnisse.

$\frac{m}{2\pi}$	85	269	$\delta = \frac{C_1(269)}{C_1(85)}$
<i>O</i> polarisirt	147,9	97,4	0,66
<i>O</i> "	120,3	80,8	0,67
16 Stunden nach Aufhebung der Polarisation }	72,4	71,3	0,98 ₅
<i>O</i> polarisirt	176,4	92,4	0,52
28 St. n. Pol.	73,4	72,3	0,98 ₅
<i>H</i> polarisirt	211,7	98,2	0,46
18 St. n. Pol.	87,0	84,2	0,97
<i>H</i> polarisirt	224,7	105,4	0,47
23 St. n. Pol.	69,7	69,2	0,99

§ 11. Nachdem die Zelle zuerst mit dem Elektrolyten, wieder 0,1 norm. H_2SO_4 , beschickt war, ergab sich $C_1 = 91,9$ Mikrof., nach mehreren Tagen war C_1 auf 45,8 gesunken (vgl. § 6). Die Zelle wurde nunmehr entleert, gereinigt, sorgfältig warm getrocknet und ausgepumpt, bis das MacLeod-Manometer einen Druck von 0,067 mm anzeigte. Hierauf wurden die Elektroden 20' lang durch einen Strom von 11,4 Amp. auf dunkler Rotglut erhalten und zeitweise das frei gewordene Gas abgepumpt. Der Anfangsdruck wurde wieder hergestellt, die Zelle gegen die Pumpe durch den Hahn H_1 abgesperrt und durch R_2 mit dem ausgekochten Elektrolyten gefüllt, indem die Spitze von R_2 unter der Flüssigkeit abgebrochen wurde. C_1 ergab sich, sofort gemessen, gleich 32,6, nach einem Tage gleich 19,3 Mikrof., Werte, wie sie auch durch das Auskochen erhalten waren.

§ 12. In einem zweiten Versuch wurde nun die Stärke des Glühstromes auf 16 Amp. gesteigert, das während des Glühens frei werdende Gas abgepumpt und das Glühen im ganzen während 80' fortgesetzt. Da aber das Thermometer trotz der Wasserspülung schon nach 10' lang fortgesetztem Glühen 100° erreichte, so musste das Glühen jedesmal nach 10' auf einige Zeit unterbrochen werden. Dabei zeigte sich, dass nach dem ersten Glühen der Druck sehr schnell stieg, alsdann immer langsamer, je länger das Glühen fortgesetzt wurde. Jedesmal wurde nach dem Glühen der Anfangsdruck von 0,02 mm wieder hergestellt.

Nach Einführen des Elektrolyten ergab sich C_1 sofort gleich 23,8, nach 45' gleich 12,6, nach einem Tage gleich 8,14, nach drei Tagen 7,23 (vgl. § 6). Das ist ungefähr $\frac{1}{10}$ des Wertes, welchen frisch angesetzte Elektroden zeigen.

§ 13. *Controlversuch.* Das Gefäß wurde schliesslich noch einmal geleert, gereinigt und getrocknet, und, nachdem der Heber durch eine Art Trichter ersetzt war, das Glühen der Elektroden so lange fortgesetzt, bis derselbe Druck wie im vorigen Versuch erreicht war.

Liess man jetzt atmosphärischen Sauerstoff in die Zelle eintreten, so glühten die Elektroden nicht mehr so hell wie zuvor; namentlich erschienen die Ränder der Bleche wesentlich dunkler. Nachdem das Glühen beendet und der Elektrolyt

eingefüllt war, ergab die Messung 77,1 Mikrof. Das ist ungefähr derselbe Wert, den diese und die andere Zelle sogleich nach Zusammensetzung zeigte. 24 Stunden später war $C_1 = 32,8$ Mikrof.

Zum Schluss ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Warburg, für die vielfache Anregung und stete Teilnahme an der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, Physikalisches Institut, Juni 1901.

(Eingegangen 1. Juli 1901.)

9.

nisch
polar
lager
dass
sich
Stoff
der c
hältr

ist a
dau
wech
gung
Der
Vora

(1)

wo
Fall

meh
der
hinte
satio
ab,

(2)

9. Ueber die Polarisationscapacität des Platins; von E. Warburg.

§ 1. An einer polarisirbaren Elektrode bestehe ein harmonischer Wechselstrom $j = a \cdot \sin m t$. Nimmt man an, dass die polarisirenden Producte der Elektrolyse sich der Elektrode auf-lagern, ohne durch andere Vorgänge von ihr fortgeführt zu werden, dass die elektrolytischen Veränderungen mit der Stromrichtung sich umkehren, dass endlich die Polarisisation der aufgelagerten Stoffmenge proportional ist, dann ergiebt sich die Polarisisation der durchgegangenen Elektricitätsmenge proportional; das Ver-hältnis

$$\frac{\text{durchgegangene Elektricitätsmenge}}{\text{Polarisation}} = \text{Polarisationscapacität } C$$

ist also constant. Da ferner der Strom erst $\frac{1}{4}$ Schwingungs-dauer nach Erreichung seines Maximalwertes seine Richtung wechselt, so tritt das Maximum der Polarisisation um $\frac{1}{4}$ Schwin-gungsdauer später ein, als das Maximum der Stromstärke. Der periodisch variable Teil der Polarisisation ist unter diesen Voraussetzungen

$$(1) \quad \frac{a}{C \cdot m} \cdot \sin \left(m t - \frac{\pi}{2} \right),$$

wo C constant ist. Dieser von F. Kohlrausch¹⁾ behandelte Fall mag als Fall 1 bezeichnet werden.

Die Elektroden der Natur zeigen ein von dem Fall 1 mehr oder weniger abweichendes Verhalten. Das Maximum der Polarisisation bleibt um weniger als $\frac{1}{4}$ Schwingungsdauer hinter dem Maximum der Stromstärke zurück, und die Polari-sationscapacität C nimmt mit wachsender Schwingungsdauer ab, sodass

$$(2) \quad p = \frac{a}{C \cdot m} \cdot \sin \left(m t - \left(\frac{\pi}{2} - \psi \right) \right),$$

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 443. 1872.

wo ψ zwischen 0 und $\pi/4$ liegt und C mit wachsendem m abnimmt.¹⁾ So fand M. Wien l. c. für ausgeglühtes blankes Platin $\psi = 3^\circ 30'$, die Capacität pro qcm C_1 38,9 oder 38,0, je nachdem $m/2\pi = 128$ oder 256 war. Viel stärker sind nach demselben Autor die Abweichungen für platinirtes Platin in verdünnter Schwefelsäure, nämlich $\psi = 31^\circ$ und C_1 2530, 2205, 1515, je nachdem $m/2\pi = 64, 128, 256$ ist.

Diese Ergebnisse können durch Berücksichtigung von Vorgängen erklärt werden, welche die elektrolytischen Producte von den Elektroden fortführen. Ein solcher Vorgang ist die Diffusion. Diese bewirkt, dass die elektrolytischen Producte an der Elektrode langsamer als die Stromstärke wachsen; dabei muss die Wirkung der Diffusion um so mehr zurücktreten, je schneller die Stromwechsel erfolgen, oder die Capacität muss mit wachsender Schwingungszahl abnehmen. Ferner ist auch ersichtlich, dass wegen der Diffusion das Maximum der Polarisation um weniger als $1/4$ Schwingungsdauer hinter dem Maximum der Stromstärke zurückbleiben muss.

Wenn nun, wie z. B. bei der Elektrolyse des Silbernitrates zwischen Silberelektroden, die Wirkung des Wechselstromes darauf hinausläuft, die Concentration der Salzlösung an der Elektrode periodisch zu verändern, so lässt sich die Theorie mit Berücksichtigung der Diffusion vollständig bis zur zahlenmässigen Auswertung der Capacität durchführen, wobei der Diffusionstheorie gemäss die durch den Strom zu der Elektrode hingeführte Salzmenge gleich der durch Diffusion von ihr fortgeführten zu setzen und die Helmholtz'sche Theorie des Concentrationselementes anzuwenden ist. Dabei ergibt sich für unendlich kleine Stromoscillationen das Resultat, dass $\psi = \pi/4$ und C mit \sqrt{m} umgekehrt proportional ist.²⁾

Die Bedingungen dieses Falles hat Frh. Neumann³⁾ bei der Polarisation von Quecksilber in verdünnter Schwefelsäure, welche mit Quecksilbersulfat gesättigt ist, sowie von Silber in

1) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 37. 1896; E. Orlich, Inaugural-Dissertation, Berlin 1896.

2) E. Warburg, Verhandl. d. physik. Gesellsch. zu Berlin 16. p. 120. 1896; Wied. Ann. 67. p. 493. 1899.

3) E. Neumann, Wied. Ann. 67. p. 499. 1899.

verdünnter Salpetersäure mit Zusatz von Silbernitrat realisiren können.

Dieser Fall (Fall 2) und der von F. Kohlrausch behandelte (Fall 1) stellen Grenzfälle dar, zwischen denen die meisten in der Natur vorkommenden Fälle liegen, ohne den einen oder anderen zu erreichen.

Daraus scheint hervorzugehen, dass in der Regel nur ein Teil der elektrolytischen Zersetzungsproducte der Diffusion verfällt, während der andere Teil der Elektrode sich auflagert, und ohne eine Rechnung anzustellen kann man erwarten, dass diese Annahme zu Formeln führe, welche den Beobachtungen angepasst werden können. Gleichwohl mag eine Entwicklung solcher Formeln, wie ich im Folgenden sie zu geben mir erlauben möchte, nicht überflüssig erscheinen.

§ 2. Ich betrachte den am meisten untersuchten Fall der Polarisation des Platins in verdünnter Schwefelsäure. Der Strom liefert in diesem Falle an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff und Schwefelsäure. Die Polarisation sehe ich als bedingt durch die gasförmigen Producte an, deren Wirkungsweise dahinstellend und vernachlässige die Wirkung der Konzentrationsänderung der Schwefelsäure.

Ueber dem Elektrolyten, in welchem die Platinelektrode untergetaucht ist, lagere eine Atmosphäre von Wasserstoff von constantem Druck, bei diesem seien das Platin und der Elektrolyt mit Wasserstoff gesättigt, also untereinander und mit dem Wasserstoff im Gleichgewicht. Wir nehmen an, dass der an der Anode abgeschiedene Sauerstoff ganz zur Oxydation des Wasserstoffs verwendet werde; dann kommt die chemische Wirkung des Wechselstroms auf die Grenzfläche darauf hinaus, dass derselben abwechselnd Wasserstoff zugeführt und entzogen wird. Würde der zugeführte Wasserstoff ganz der Diffusion in das Platin und in den Elektrolyten verfallen, dann erhielte man den Grenzfall 2.

Ich will nun die § 6 näher zu begründende Annahme machen, dass an der Oberfläche des Platins eine Belegung mit Wasserstoff von der Flächendichte Γ lagert, welche eine Function der räumlichen Dichte γ des Wasserstoffs im Elektrolyten ist. Ferner werde vorausgesetzt, dass die Diffusion im Elektrolyten sowohl wie im Platin dem Fick'schen Diffusionsgesetz folgt,

und dass auch für Platin ein Bunsen'scher Absorptionscoefficient angenommen werden kann.

§ 3. Sei nun die z -Axe senkrecht zur Elektrode, der Anfang der z liege in dieser, die positive Seite der z -Axe im Elektrolyten, die negative im Platin.

Nach den gemachten Annahmen ist

$$(3) \quad \frac{\partial \gamma}{\partial t} = \kappa \cdot \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial \gamma'}{\partial t} = \kappa' \cdot \frac{\partial^2 \gamma'}{\partial z^2},$$

wo γ, γ' die räumliche Dichte des Wasserstoffs im Elektrolyten bez. im Platin, κ, κ' die Diffusionsconstanten des Wasserstoffs in diesen Körpern bedeuten.

An der Grenzfläche zwischen Platin und Elektrolyt ($z=0$) muss sein

$$(4) \quad \frac{j}{q} \cdot \frac{\mathcal{A} \cdot A}{107,9} = g \sin mt = -\kappa \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial z} + \kappa' \cdot \frac{\partial \gamma'}{\partial z} + \frac{\partial \Gamma}{\partial t},$$

wo j die Stromstärke, q den Querschnitt des Elektrolyten, A das elektrochemische Aequivalent des Silbers, \mathcal{A} das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs, Γ die Oberflächendichte des Wasserstoffs an der Grenzfläche bedeutet. Γ ist Function von γ , sodass

$$(4a) \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma}{\partial \gamma} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial t} = \mu \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial t}.$$

Sind, wie wir annehmen, die Stromoscillationen unendlich klein, so kann μ als Constante behandelt werden.

Weiter muss sein für $z=0$

$$(5) \quad \frac{\gamma}{\gamma'} = \frac{\alpha}{\alpha'},$$

wo α, α' die Bunsen'schen Absorptionscoefficienten des Wasserstoffs im Elektrolyten bez. im Platin bedeuten.

Endlich ist für

$$(6) \quad \begin{cases} z = +\infty & z = -\infty, \\ \gamma = \gamma_0 & \gamma' = \gamma_0 \cdot \frac{\alpha'}{\alpha}, \end{cases}$$

wenn γ_0 die Dichte des Wasserstoffs im Elektrolyten für den stromlosen Zustand bedeutet.

§ 4. Den Bedingungen (3) bis (6) genügen die Ausdrücke

$$(7) \left\{ \begin{array}{l} \gamma = \gamma_0 - B \cdot g \cdot e^{-\frac{z}{\zeta}} \cdot \cos \left(m t - \frac{\pi}{\zeta} + \vartheta \right), \\ \gamma' = \gamma_0 \cdot \frac{\alpha'}{\alpha} - B \cdot g \cdot e^{-\frac{z}{\zeta'}} \cdot \cos \left(m t + \frac{\pi}{\zeta'} + \vartheta \right), \\ \text{wo} \\ \zeta = \sqrt{\frac{2\alpha}{m}}, \quad \zeta' = \sqrt{\frac{2\alpha'}{m}}, \quad g = \frac{A \cdot \mathfrak{A}}{107,9} \cdot \frac{a}{q}, \\ \operatorname{tg} \vartheta = \frac{1}{1 + \mu \cdot \sqrt{\frac{2m}{\alpha_1}}}, \quad \alpha_1 = \alpha \cdot \delta, \quad \delta = \left(1 + \frac{\alpha'}{\alpha} \cdot \sqrt{\frac{\alpha'}{\alpha}} \right)^2, \\ B = \frac{\sin \vartheta}{\sqrt{\frac{m \alpha_1}{2}}}, \end{array} \right.$$

und alle Wurzelzeichen positiv zu nehmen sind.

Für $\alpha' = 0$ wird $\delta = 1$, $\alpha_1 = \alpha$. Daraus folgt, dass man bei der Berechnung der Wasserstoffdichte γ von der Diffusion im Platin hätte absehen können, wenn man anstatt der Diffusionsconstante α die grössere, nämlich δ fache, α_1 in Rechnung gebracht hätte.

Die elektromotorische Kraft e an der Berührungsfläche zwischen dem Platin und dem Elektrolyten kann als Function von γ in $z = 0$ angesehen werden. Für unendlich kleine Oscillationen ist dann

$$(8) \quad \frac{\partial e}{\partial \gamma} = \frac{e - e_0}{\gamma - \gamma_0} = \frac{p}{\gamma - \gamma_0}.$$

Also

$$p = (\gamma - \gamma_0)_{z=0} \cdot \left(\frac{\partial e}{\partial \gamma} \right)_{\gamma=\gamma_0} = -B \cdot g \cdot \cos \left(m t + \vartheta \right) \cdot \left(\frac{\partial e}{\partial \gamma} \right)_{\gamma=\gamma_0},$$

oder

$$(9) \quad p = g \cdot \frac{\sin \vartheta}{\sqrt{\frac{m \alpha_1}{2}}} \cdot \left(\frac{\partial e}{\partial \gamma} \right)_{\gamma=\gamma_0} \cdot \sin \left(m t - \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta \right) \right).$$

Durch Vergleichung dieses Ausdruckes mit (2) findet man $\psi = \vartheta$ und folgende Endformeln für die Phasengrösse ψ und die Capacität $C_1 = (C/q)$

$$(10) \quad \begin{cases} \operatorname{tg} \psi = \frac{1}{1 + \mu \cdot \sqrt{\frac{2m}{x_1}}}, & x_1 = x \cdot \left(1 + \frac{\alpha'}{\alpha} \cdot \sqrt{\frac{x}{x_1}}\right)^2, \\ C_1 = \frac{107,9}{A \cdot \mathfrak{A}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial e}{\partial \gamma}\right)_{\gamma=\gamma_0}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{x_1}{2m}}}{\sin \psi}. \end{cases}$$

§ 5. Ist nun

1. $\mu \cdot \sqrt{2m/x_1}$ unendlich gross gegen 1, so ist

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{1}{\mu \sqrt{\frac{2m}{x_1}}}$$

unendlich klein und gleich $\sin \psi$. Mithin $\psi = 0$

$$C_1 = \frac{1}{\left(\frac{\partial e}{\partial \gamma}\right)_{\gamma=\gamma_0}} \cdot \frac{107,9}{A \cdot \mathfrak{A}}$$

unabhängig von der Schwingungsdauer und man hat den Grenzfall 1.

Ist

2. $\mu \cdot \sqrt{2m/x_1}$ unendlich klein gegen 1, so wird

$$\operatorname{tg} \psi = 1, \quad \psi = \frac{\pi}{4}, \quad \sin \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$C_1 = \sqrt{\frac{x_1}{m}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial e}{\partial \gamma}\right)_{\gamma=\gamma_0}} \cdot \frac{107,9}{A \cdot \mathfrak{A}}$$

und man hat den Grenzfall 2, in welchem C_1 proportional $1/\sqrt{m}$ und $\psi = (\pi/4)$ wird.

Die gewöhnlich vorkommenden Fälle, welche zwischen den Grenzfällen 1 und 2 liegen, werden durch die allgemeinen Formeln (10) dargestellt, wenn $\mu = (\partial I / \partial \gamma)$ positiv angenommen wird.

Alsdann liegt ψ zwischen 0 und $\pi/4$ und nimmt C_1 langsamer als $1/\sqrt{m}$ ab, da $\sin \psi$ mit wachsendem m abnimmt. In der That ist für ψ nie ein Wert grösser als $\pi/4$ beobachtet worden, und es ist kein Fall gefunden, in welchem C_1 mit wachsendem m schneller als $1/\sqrt{m}$ abnehme.

§ 6. Bei der Unterscheidung der Fälle spielt eine wichtige Rolle die Grösse $\mu = (\partial I / \partial \gamma)$, über welche sich leider für den absorbirten Wasserstoff nichts direct ermitteln lässt. Doch

kann man das Verhalten dieser Grösse in einem anderen Falle bestimmen. Zusatz von Quecksilbersulfat zu wässrigen Salzlösungen oder zu Wasser verkleinert die Constante der Oberflächenspannung der Grenzfläche dieser Körper gegen Quecksilber.¹⁾ Daraus lässt sich thermodynamisch ableiten, dass die Concentration des Quecksilbersulfats in der Nähe der Oberfläche grösser sein muss als im Innern, was nach Gibbs durch eine gewisse, zu der homogenen Raumerfüllung im Innern hinzukommende Oberflächendichte Γ des Quecksilbersulfats beschrieben werden kann, und zwar liefert die Thermodynamik für Γ den Wert²⁾:

$$(11) \quad \Gamma \cdot \frac{\partial F}{\partial \gamma} + \frac{\partial \sigma}{\partial \gamma} = 0,$$

wo γ die Dichtigkeit des Quecksilbersulfats im Innern, σ die Constante der Oberflächenspannung bedeutet. F ist die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, um die Masseneinheit des Quecksilbersulfats aus einem bestimmten Normalzustand in die Flüssigkeit mit gleichförmiger Verbreitung auf umkehrbarem Wege einzuführen, sodass Druck und Temperatur der Flüssigkeit dabei ungeändert bleiben. Aus den von Hrn. Planck³⁾ gegebenen Werten der Energie und Entropie einer verdünnten Lösung ergibt sich

$$(12) \quad \frac{\partial F}{\partial C} = \frac{1}{M} \cdot \frac{R \vartheta}{C},$$

wenn M das Moleculargewicht des Quecksilbersulfats, R die Gasconstante, ϑ die absolute Temperatur, C die Concentration im Sinne des Hrn. Planck bedeutet. Da für sehr verdünnte Lösungen C mit γ proportional ist, so ergibt sich

$$(13) \quad \gamma \cdot \frac{\partial F}{\partial \gamma} = C \frac{\partial F}{\partial C},$$

und daraus

$$(14) \quad \Gamma = - \gamma \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \gamma} \cdot \frac{M}{R \vartheta}.$$

1) E. Warburg, Wied. Ann. 33. p. 336. 1889.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 41. p. 7. 1890. Die Concentrationsänderungen an der Oberfläche erfolgen stets in dem Sinne einer Abnahme der Oberflächenspannung. Sehr mit Unrecht hat kürzlich Hr. Palmaer diese thermodynamisch begründeten Folgerungen für eine ad hoc gemachte Hypothese erklärt (W. Palmaer, Zeitschr. f. phys. Chem. 36. p. 669. 1901).

3) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 488. 1887.

Zur Berechnung von γ können Versuche herangezogen werden, welche Hr. Griffiths auf meine Veranlassung gemacht hat und welche von Hrn. G. Meyer mitgeteilt sind.¹⁾ Hr. Griffiths hat die Oberflächenspannung σ' für Quecksilber in Wasser und in einer Lösung von Magnesiumsulfat in Wasser, welche 0,05 Grammäquivalente Magnesiumsulfat im Liter enthielt, für verschiedenen Gehalt dieser Lösungen an Quecksilbersulfat bestimmt, wobei er die Oberflächenspannung σ_0 zwischen Quecksilber und Wasser gleich 100 setzte. Es ist also

$$\sigma = \sigma' \cdot \frac{\sigma_0}{100},$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \gamma} = \frac{\sigma_0}{100} \cdot \frac{\partial \sigma'}{\partial \gamma}.$$

Setzt man

$$\vartheta = 291^\circ, \quad R = 837 \cdot 10^5, \quad M = 296,$$

endlich nach Quincke

$$\sigma_0 = 0,4 \cdot 981,$$

so wird

$$\Gamma = \frac{296 \cdot 0,4 \cdot 981}{837 \cdot 10^5 \cdot 291 \cdot 100} \cdot \gamma \cdot \frac{\partial \sigma'}{\partial \gamma} = 4,76 \cdot 10^{-8} \cdot \gamma \cdot \frac{\partial \sigma'}{\partial \gamma}.$$

Die folgende Tabelle enthält für Lösungen von Quecksilbersulfat in Wasser in den ersten beiden Columnen die Beobachtungsergebnisse des Hrn. Griffiths, in der dritten unter $\bar{\gamma}$ den Mittelwert von γ , auf welchen sich der Wert $\bar{\gamma}/\Delta\gamma \cdot \Delta\sigma'$ der vierten Columnne bezieht, in der fünften Columnne den Wert von Γ in Milliontel Milligramm auf 1 qcm.

Quecksilbersulfat in Wasser.

$\gamma \cdot 10^4$	σ'	$\bar{\gamma} \cdot 10^4$	$-\frac{\bar{\gamma}}{\Delta\gamma} \cdot \Delta\sigma'$	$\Gamma \text{ g/qcm} \cdot 10^8$
0,000	100	—	—	—
0,883	97,4	0,442	1,303	62,1
1,767	90,4	1,325	10,50	500
3,534	86,9	2,651	5,25	250
14,138	82,8	8,836	3,42	163
28,275	81,5	21,2	1,95	93
56,55	81,2	42,4	0,45	21
113,1	80,8	84,8	0,60	29

1) G. Meyer, Wied. Ann. 45. p. 509. 1892.

In der folgenden Tabelle, welche sich auf Quecksilbersulfat in der oben erwähnten Lösung von Magnesiumsulfat bezieht, sind die dritte und vierte Columne fortgelassen.

$\gamma \cdot 10^4$	σ'	$\Gamma \text{ g/qcm} \cdot 10^9$
0,000	94,3	—
0,900	93,4	21,4
1,201	90,8	433
1,601	87,1	619
6,406	82,5	182
25,625	80,2	91
102,5	76,7	139

Wie man sieht, nimmt die Oberflächendichte Γ mit wachsender Concentration des Quecksilbersulfats zuerst zu, erreicht ein Maximum bei einer noch sehr kleinen Concentration und nimmt alsdann wieder ab.

Vermuthungsweise kann man annehmen, dass ähnliche thermodynamische Betrachtungen auf den Fall des absorbirten Wasserstoffs angewandt nach Einsetzung der entsprechenden Daten hier zu ähnlichen Ergebnissen führen.¹⁾

§ 7. Hiervon kann eine Anwendung auf einige Versuche des Hrn. Schönherr²⁾ gemacht werden. Derselbe fand, dass blankes Platin im unpolarisirten Zustand sich nahezu dem Fall 1 entsprechend, im polarisirten Zustand sich nahezu dem Fall 2 (§ 1 und § 5) entsprechend verhält. Wenn man die Diffusionscoefficienten α , α' des Wasserstoffs in erster Annäherung als unabhängig von der Concentration ansieht, so kann jene Verschiedenheit nur von einer Verschiedenheit im Verhalten der Grösse μ herrühren und in der That dadurch erklärt werden, dass die Oberflächendichte Γ des Wasserstoffs im unpolarisirten Zustande, bei kleiner Wasserstoffconcentration, weit vom Maximum entfernt ist, im polarisirten Zustande, bei grosser Wasserstoffconcentration, dem Maximum nahe liegt. Das giebt für den unpolarisirten Zustand nach § 6 grosses μ und Annäherung an den ²Fall 1, im polarisirten Zustand

1) Nach den Versuchen von A. Kundt (Wied. Ann. 12. p. 548. 1881) nimmt die Oberflächenspannung der Trennungsfläche zwischen Alkohol oder Aether und Wasserstoff mit zunehmendem Wasserstoffdruck ab.

2) P. Schönherr, Ann. d. Phys. 6. p. 116. 1901.

kleines μ und Annäherung an den Fall 2, so wie es von Hrn. Schönherr beobachtet wurde.

§ 8. Für den Fall des Quecksilbersulfats in Wasser und wässeriger Magnesiumsulfatlösung wird μ jenseits des Maximums von Γ negativ. Negative Werte von μ ergeben nach (10) $\psi > \pi/4$, was nach dem Vorstehenden zwar möglich erscheint, aber bisher nie beobachtet wurde.

§ 9. Schreibt man den Ausdruck für die Capacität (10) in der Form:

$$(10a) \quad C_1 = \frac{107,9}{A \cdot \eta} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \gamma}\right)_{\gamma=\gamma_0}} \cdot \frac{\mu}{q \cdot \sqrt{2 + 2q + q^2}},$$

wo

$$q = \mu \cdot \sqrt{\frac{2m}{\kappa_1}},$$

so erkennt man, dass C_1 mit zunehmender Diffusionsconstante zunimmt.

§ 10. Bekannt ist die grosse Polarisationscapacität des Platinmohrs, welche bei der Kohlrausch'schen Methode der Messung elektrolytischer Widerstände eine wichtige Rolle spielt. Gewöhnlich schreibt man die grosse Capacität des Mohrs seiner grossen Oberfläche zu, eine Annahme, welche schon von Hrn. M. Wien¹⁾ als unwahrscheinlich bezeichnet und wohl durch dessen eigene Versuche endgültig widerlegt wird. In der That ist nach diesen Versuchen die Capacität des blanken Platins von der Schwingungszahl nahezu unabhängig, während die Capacität des Platinmohrs mit wachsender Schwingungszahl erheblich abnimmt und eine Annäherung an den Fall 2 zeigt.

Die grosse Capacität des Platinmohrs scheint mir vielmehr folgende Ursache zu haben. Es ist anzunehmen, dass die Körnchen des Mohrs miteinander in metallischer Verbindung stehen, und dass der Elektrolyt den Raum zwischen den Körnchen erfüllt. Man stelle sich nun vereinfachend vor, dass die Oberfläche des Platins, auf welcher der Mohr lagert, mit sehr vielen kleinen senkrecht zur Oberfläche angeordneten Stäbchen aus Platin besetzt sei. Der polarisirende Strom wird dann nicht merklich in die engen Zwischenräume zwischen den Stäbchen eindringen, sondern an ihrer äusseren Oberfläche ein Ende

1) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 56. 1896.

finden. Hierdurch wird diese äussere Oberfläche bei der Wasserstoffpolarisation mit Wasserstoff beladen. Aber diese Wasserstoffbeladung wird durch Localströme, die sich zwischen den oberflächlichen beladenen und den in der Tiefe gelegenen unbeladenen Stellen bilden, schnell in die Tiefe befördert werden. Dies hat denselben Effect, wie ein grosser Wert der Diffusionsconstante, wodurch der Wasserstoff von der äusseren Oberfläche, deren Beschaffenheit die Polarisation bedingt, fortgeschafft und die Capacität nach § 7 erhöht, nach Formel (10) von der Schwingungszahl abhängig gemacht wird. Das entspricht ganz dem Verhalten des Platinmohrs, wie es Hr. M. Wien beobachtete.

Berlin, Physik. Institut.

(Eingegangen 1. Juli 1901.)

**10. Ueber die Ausdehnung
von Porzellan und Glas in hoher Temperatur;
von L. Holborn und E. Grüneisen.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Für die Bestimmung der Ausdehnung fester Körper in hoher Temperatur ist früher eine Methode angegeben worden¹⁾, nach der zuerst für einen besonderen Zweck Versuche mit Platiniridium und Porzellan angestellt wurden. Nachdem alsdann später ausgedehnte Messungsreihen an einigen Metallen gemacht worden sind²⁾, haben wir jetzt die Untersuchung für Porzellan zu Ende geführt und damit noch Messungen des schwer schmelzbaren Jenaer Thermometerglases 59^{III} verbunden.

Diese beiden Körper bieten grössere Schwierigkeiten als die Metalle. Denn einmal ist die Ausdehnung kleiner, sodann verlangen sie ein Heizrohr von gleichmässigerer Temperatur, da ihr geringes Wärmeleitvermögen nichts zum Ausgleich einer ungleichmässigen Heizung beiträgt. Durch die Herstellung eines dritten Heizrohres liess sich nach mannigfachen Versuchen erreichen, dass der Temperaturunterschied längs den zu untersuchenden Stäben aus Porzellan und Glas nicht grösser ausfiel als bei den früher im zweiten Heizrohr erhitzten Metallstäben.

Um ferner den Einfluss, den die Schwankungen der Zimmertemperatur auf die Entfernung der feststehenden Mikroskope ausübten, möglichst zu verkleinern, wurde an Stelle der früher benutzten Messingschiene als Basis eine Schiene aus Nickelstahl angebracht. Ihr Ausdehnungskoeffizient beträgt etwa $2,5 \times 10^{-6}$.

1. Berliner Porzellan.

Wir haben zwei unglasirte Stäbe aus Berliner Porzellan untersucht, welche für diesen Zweck besonders von der

1) L. Holborn u. A. Day, Ann. d. Phys. 2. p. 506. 1900.

2) L. Holborn u. A. Day, l. c. 4. p. 104. 1901.

Ausde

könig

kreisf

Presse

Quers

herau

I

brach

polirt

Gegen

Teilun

nichts

des H

Temp

doch

tiefer

das D

so wä

die Str

immer

I

weisen

T

zwar

die Mi

Lötste

diesen

Von d

ent

6 cm

12 "

19 "

23 "

6 cm

12 "

19 "

23 "

königl. Manufactur angefertigt wurden. Der eine hatte einen kreisförmigen Querschnitt (6,5 mm Durchmesser) und war durch Pressen hergestellt, während der andere von rechteckigem Querschnitt ($5,5 \times 6,5$ mm) vor dem Brennen aus der Masse herausgeschnitten war.

Die Teilung wurde wiederum in der Axe der Stäbe angebracht. Die Teilstriche waren mit dem Diamanten auf gut polirten Ebenen gezogen und mit Pariser Rot eingerieben. Gegenüber der früher mit der Kupferscheibe eingefraisten Teilung liessen diese neuen Striche an Schärfe und Feinheit nichts zu wünschen übrig, ebensowenig an Haltbarkeit während des Heizens bis 1000° . Die Ablesung erfolgte auch in höchster Temperatur nur bei künstlicher Beleuchtung. Bei 1000° jedoch war die Einstellung nicht mehr so sicher als bei den tieferen Temperaturen, der Ablesefehler wuchs ungefähr auf das Doppelte. Würde man die Heizung noch höher treiben, so wäre bald überhaupt keine Einstellung mehr möglich, da die Strahlungsvermögen von Porzellan und Pariser Rot einander immer näher kommen.

In Bezug auf die sonstigen Einzelheiten der Messung verweisen wir auf die früheren Untersuchungen.

Tab. 1 enthält die Temperaturverteilung im Heizrohr, und zwar bedeuten die Zahlen die Temperaturunterschiede gegen die Mitte, die an 8 Stellen des Rohres mit zwei an ihrer heissen Lötstelle verbundenen Thermoelementen gemessen wurden. Aus diesen Werten ist das Mittel Δ auf graphischem Wege abgeleitet.

Tabelle 1.
Temperaturgefälle im Heizrohr.

Von der Mitte entfernt	250°	500°	750°	1000°
6 cm Ost	+ 5,7°	+ 9,5°	+ 12,3°	+ 15,6°
12 " "	+ 6,7	+ 10,9	+ 13,5	+ 15,0
19 " "	+ 5,9	+ 10,8	+ 11,3	+ 9,0
23 " "	- 10,2	- 18,0	- 28,8	- 38,3
6 cm West	- 1,1	- 4,8	- 8,9	- 12,3
12 " "	- 0,2	- 2,2	- 4,6	- 8,0
19 " "	- 9,2	- 16,3	- 21,8	- 30,4
23 " "	- 25,1	- 39,0	- 52,3	- 64,0
Δ	- 1,6	- 2,6	- 4,4	- 7,8

In der Tab. 2a teilen wir die Beobachtungen mit, die mit dem runden Stabe angestellt wurden. Die Temperatur t ist in Grad (Quecksilberthermometer bei Zimmertemperatur) oder in Mikrovolt (Thermoelement) ausgedrückt; M und M' bedeuten die Verschiebungen, die an den beiden Mikroskopen abgelesen wurden, Σ ihre Summe, d. h. die Ausdehnung des Stabes.

In Tab. 2b ist die Ausdehnung auf die runden Temperaturwerte 250° , 375° etc. zurückgeführt. Die zusammengehörigen Werte sind gemittelt (Columnne λ_s beobachtet), f bedeutet die dauernde Längenänderung, die der Stab infolge einer Heizung zwischen zwei Beobachtungsreihen erfuhr.

Die Tab. 3a und 3b enthalten in ähnlicher Anordnung die Ergebnisse für den viereckigen Porzellanstab.

Die vorliegenden Beobachtungsreihen bestätigen für beide Stäbe das schon früher gefundene Resultat, dass sich die Ausdehnung des Porzellans zwischen 0 und 1000° nicht durchweg durch eine Formel zweiten Grades darstellen lässt. Die Zunahme der Ausdehnung wird in der Nähe von 700° kleiner, um jenseits 800° schneller als vorher zu wachsen. Diese Erscheinung deutet auf eine Zustandsänderung des Porzellans hin, wofür auch eine bekannte Erfahrung der Techniker spricht. Denn diese befürchten ein Springen der Porzellanerzeugnisse am meisten in der dunklen Rotglut und achten besonders in diesem Temperaturintervall auf eine langsame Abkühlung der Brennöfen.

Zwischen 0° und 625° reicht eine quadratische Gleichung für die Darstellung der Beobachtungen aus. Für die beiden Stäbe lauten die Gleichungen, wenn die Verlängerung in μ ausgedrückt wird:

$$\lambda_s = 1,475 t + 0,000573 t^2,$$

$$\lambda'_s = 1,554 t + 0,000456 t^2.$$

Auf die Einheit der Länge bezogen ist die Ausdehnung λ in den beiden Fällen:

$$\lambda = \{3027 t + 1,177 t^2\} 10^{-9},$$

$$\lambda' = \{3188 t + 0,936 t^2\} 10^{-9}.$$

In den Tab. 2b und 3b sind noch die nach diesen Formeln berechneten Werte von λ_s aufgenommen. Ferner enthält die letzte Columnne die Zahlen für $\lambda \cdot 10^6$, für die bis 625° die Rechnung, höher hinauf die Beobachtung zu Grunde liegt.

Tabelle 2a.

Runder Porzellanstab (gepresst).

1901	<i>t</i>	<i>M</i> (mm)	<i>M'</i> (mm)	Σ (mm)	<i>t</i>	<i>M</i> (mm)	<i>M'</i> (mm)	Σ (mm)
18. April	17,5°				17,5°			
	1814 MV	0,069	0,299	0,368		0,070	0,300	0,370
	2888	-0,060	0,276	0,216		-0,060	0,274	0,214
	4055	0,105	0,193	0,298		0,109	0,129	0,238
19. April	17,6°				17,6°			
	1803 MV	0,075	0,306	0,381		0,076	0,306	0,382
	2872	-0,028	0,245	0,217		-0,033	0,245	0,212
	4051	0,050	0,190	0,240		0,057	0,185	0,242
20. April	17,7°				17,7°			
	5294 MV	0,090	1,009	1,099		0,094	1,004	1,098
	6550	-0,028	0,241	0,213		-0,034	0,240	0,206
	9210	-0,039	0,732	0,693		-0,046	0,734	0,688
22. April	17,0°				17,0°			
	5238 MV	-0,081	1,155	1,074		-0,073	1,152	1,079
	6549	-0,006	0,211	0,205		-0,006	0,216	0,210
	7972	-0,003	0,346	0,343		-0,003	0,350	0,347
23. April	17,8°				17,8°			
	9231 MV	-0,051	2,024	1,973		-0,052	2,025	1,973
	6512	0,018	-0,709	-0,691		0,024	-0,718	-0,694
	4054	0,152	-0,643	-0,491		0,151	-0,640	-0,489
17. Mai	18,9°				18,9°			
	5431 MV	0,106	1,001	1,107		0,112	0,995	1,107
18. Mai	19,0°				19,0°			
	5437 MV	-0,075	1,198	1,123		-0,068	1,188	1,120
	6088	+0,003	0,113	0,116		-0,002	0,115	0,113
	6747	-0,007	0,125	0,118		-0,008	0,125	0,117
20. Mai	18,1°				18,1°			
	9565 MV	0,029	2,072	2,101		0,027	2,061	2,088

Tabelle 2b.
Runder Porzellantab (gepreßt), 487,3 mm lang bei 0°.

April	18.	19.	20.	22.	23.	24.	Mai 17.	18.	20.	21.	λ , beob. (mm)	λ , ber. (mm)	$\lambda \cdot 10^6$
f	-0,014	+0,007	+0,038	-0,008	-0,024	-0,013	-0,010	+0,030					
0-250°	0,397	0,411	—	—	—	—	—	—	—	—	0,404	—	—
250-375	0,381	0,231	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	830
0-375	0,628	0,642	—	—	—	—	—	—	—	—	0,635	0,634	1301
375-500	0,246	0,247	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0-500	0,873	0,889	—	—	—	—	—	—	—	—	0,881	0,881	1808
0-625	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
625-690	—	—	1,154	—	—	—	1,138	—	—	—	1,145	1,146	2352
0-690	—	—	—	—	—	—	0,120	—	—	—	—	—	—
625-750	—	—	—	—	—	—	1,269	—	—	—	1,269	(1,291)	2604
0-750	—	—	0,227	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
690-750	—	—	—	—	—	—	0,114	—	—	—	—	—	—
0-750	—	—	1,381	—	—	—	1,383	—	—	—	1,373	(1,429)	2818
750-875	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0-875	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,713	(1,730)	3515
750-1000	—	—	0,728	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0-1000	—	—	2,109	—	—	—	—	—	—	—	2,103	(2,049)	4315

Tabelle 3a.
Viereckiger Porzellanstab (geschnitten).

1901	<i>t</i>	<i>M</i> (mm)	<i>M'</i> (mm)	Σ (mm)	<i>t</i>	<i>M</i> (mm)	<i>M'</i> (mm)	Σ (mm)
4. Mai	18,4°				18,4°			
	4106 MV	-0,045	0,900	0,855	4116 MV	-0,041	0,898	0,857
	6586	0,041	0,436	0,477	6601	0,037	0,437	0,474
	9298	-0,012	0,716	0,704	9309	-0,016	0,720	0,704
7. Mai	17,3°				17,3°			
	1842 MV	-0,016	0,407	0,391	1853 MV	-0,015	0,408	0,393
	4177	-0,049	0,525	0,476	4186	-0,048	0,519	0,471
	6703	-0,008	0,467	0,459	6703	-0,007	0,469	0,462
8. Mai	9556	-0,004	0,729	0,725	9564	-0,005	0,720	0,715
	17,7°				17,7°			
	2972 MV	-0,118	0,742	0,624	2976 MV	-0,126	0,743	0,617
	4166	0,060	0,181	0,241	4172	0,062	0,181	0,243
10. Mai	5425	0,002	0,243	0,245	5436	0,003	0,247	0,250
	6753	-0,044	0,260	0,216	6760	-0,040	0,256	0,216
	18,4°				18,4°			
	1827 MV	-0,026	0,413	0,387	1835 MV	-0,029	0,422	0,393
	2975	-0,078	0,319	0,241	2978	-0,082	0,317	0,235
	5428	0,034	0,460	0,494	5432	0,040	0,455	0,495
	8115	0,018	0,573	0,591	8123	0,021	0,573	0,594

Tabelle 3b.

Viereckiger Porzellanstab (geschnitten), 487,3 mm lang bei 0°.

Mai	4.	7.	8.	10.	11.	λ , beob. (mm)	λ , ber. (mm)	$\lambda \cdot 10^5$
<i>f</i>	+0,048	-0,013	-0,043	+0,041	—	—	—	—
0—250°	—	0,414	—	0,416	—	0,415	0,417	856
250—375	—	—	—	0,238	—	—	—	—
0—375	—	—	0,647	0,654	—	0,651	0,647	1327
250—500	—	0,477	—	—	—	—	—	—
375—500	—	—	0,245	—	—	—	—	—
0—500	0,897	0,891	0,892	—	—	0,893	0,891	1828
375—625	—	—	—	0,497	—	—	—	—
500—625	—	—	0,247	—	—	—	—	—
0—625	—	—	1,139	1,151	—	1,145	1,149	2358
500—750	0,498	0,472	—	—	—	—	—	—
625—750	—	—	0,213	—	—	—	—	—
0—750	1,395	1,363	1,353	—	—	1,370	(1,422)	2812
625—875	—	—	—	0,592	—	—	—	—
0—875	—	—	—	1,743	—	1,737	(1,709)	3565
750—1000	0,730	0,708	—	—	—	—	—	—
0—1000	2,125	2,072	—	—	—	2,098	(2,010)	4306

Dauernde Aenderungen. — Die dauernden Aenderungen, welche die Stäbe nach den verschiedenen Heizungen erfuhren, zeigen einen systematischen Unterschied. Nach einer Erhitzung auf 1000° , nach welcher der Heizstrom unterbrochen wurde, sodass sich der Ofen verhältnismässig schnell abkühlte, tritt eine Verlängerung des Stabes bis zu $0,05$ mm ein, während sich nach einer schnellen Abkühlung von 750° abwärts eine etwa ebenso grosse Verkürzung zeigt. Wird der Stab öfter hintereinander auf eine der beiden Temperaturen 1000° oder 750° gebracht, so wiederholt sich die Längenänderung nicht, ebenso scheint eine Temperatur von 500° keine Wirkung auszuüben. Die Art der Abkühlung ist ebenfalls nicht ohne Einfluss, da eine Verkürzung eintritt, wenn die Temperatur nach einer Erwärmung auf 1000° erst langsam auf 750° sinkt und dann schneller abfällt.

Die Beobachtungen sind alle bei steigender Temperatur des Ofens angestellt. Es wurde dabei immer so lange gewartet, dass sich dieselbe Temperaturverteilung längs des Stabes herstellen konnte. Versuche, auch bei fallender Temperatur zu beobachten, führten nicht zum Ziel, weil alsdann der Eintritt des stationären Zustandes so viel Zeit beanspruchte, dass thermische Nachwirkungen nicht mehr hervortraten. Zu diesem Zwecke müsste man die Wärmeisolation des Ofens auf Kosten der Stromzufuhr verringern, was die Rücksicht auf die vorhandene Stromquelle verbot.

Für eine luftthermometrische Messung von Temperaturen bis 600° ist neuerdings von Chappuis und Harker¹⁾ ein Gefäss aus Berliner Porzellan benutzt worden. Die kubische Ausdehnung dieses Materials wurde auf Grund von Beobachtungen unter 100° nach der Formel

$$V_t = V_0 (1 + 0,000\,008\,070\,t + 0,000\,000\,008\,98\,t^2)$$

bis 600° extrapoliert. Benutzt man statt dessen unsere Beobachtungen, so fällt der Siedepunkt des Schwefels, der zu $445,2^{\circ}$ beobachtet wurde, um $0,5^{\circ}$ tiefer. Bei 600° würde die Correction $1,1^{\circ}$ betragen.

1) J. Chappuis u. J. A. Harker, Trav. et Mém. du Bureau international 12. p. 1. 1900; Phil. Trans. 194 A. p. 37. 1900.

2. Jenaer Borosilikatglas 59^{III}.

Von dem Jenaer Thermometerglas 59^{III} wurden zuerst Stäbe im ungekühlten Zustande untersucht, die nach jeder Heizung dauernde Veränderungen zeigten. So wies ein Stab, der 5 Stunden lang auf 550° gehalten wurde, nach der Abkühlung eine Verkürzung von 0,79 mm auf. Darauf folgende Heizungen auf 500°, bei denen die höchste Temperatur nur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde einwirkte, riefen Verkürzungen um 0,084, 0,036 und 0,018 mm hervor. Der grösste Teil dieser Aenderungen trat in der höchsten Temperatur ein, wie sich leicht durch die Mikrometerablesung bei constant gehaltener Temperatur beobachten liess. In einem Fall z. B. wurden bei 500° in Pausen von je einer halben Stunde Verkürzungen von 0,024 und 0,038 mm gemessen.

Darauf wurden zwei Stäbe aus verschiedenen Schmelzen im gekühlten Zustande untersucht, bei denen die dauernden Aenderungen 0,01 mm nicht überschritten. Die erste Probe war eine Thermometercapillare (5,2 mm äusserer Durchmesser) von demselben Vorrat, dessen Ausdehnung früher von Thiesen und Scheel¹⁾ von 0 bis 100° im ungekühlten Zustande untersucht worden ist. Die Röhre war an ihren Enden zugeschmolzen und trug auf einer bis auf die Capillare angeschliffenen Ebene die eingätzten Teilstriche. Der Kühlprocess war an dem fertig getheilten Rohr in dem Glaswerk von Schott & Genossen bei einer so hohen Temperatur vorgenommen, dass das Glas von dem benutzten Sandbade schon merkliche Eindrücke aufwies.

Die zweite Probe war ein massiver Stab von 5,7 mm Durchmesser, der aus einer neuern Schmelze stammte. Er war sogleich nach dem Ziehen einem Kühlprocess unterworfen, der keine Spuren hinterlassen, also wohl bei tieferer Temperatur stattgefunden hatte. Die Teilung war nach dem Kühlen angebracht.

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse für die beiden Glasstäbe, deren Ausdehnung bei 250, 375 und 500° gemessen wurde.

1) M. Thiesen u. K. Scheel, *Wissensch. Abhandl. der Phys.-Techn. Reichsanstalt* 2. p. 73. 1895.

Tabelle 4a.
Glascapillare.

1901	t	M (mm)	M' (mm)	Σ (mm)	t	M (mm)	M' (mm)	Σ (mm)
13. April	18,4°				18,4°			
	1796 MV	0,084	0,581	0,665	1806 MV	0,084	0,587	0,671
	4082	0,232	0,530	0,762	4092	0,238	0,518	0,756
		0,010	-0,012	-0,002		+0,010	-0,006	+0,004
1 1/4 ^h später	4117				4119			
15. April	17,4°				17,4°			
	1781 MV	0,138	0,525	0,663	1791 MV	0,128	0,529	0,657
	2860	-0,008	0,373	0,365	2867	-0,001	0,369	0,368
	4064	0,086	0,304	0,390	4073	0,090	0,300	0,390

Tabelle 4b.
Glascapillare, 483,6 mm lang bei 0°.

April	13.	15.	16.	λ_o beob. (mm)	λ_o ber. (mm)
f	+ 0,008		- 0,001		
0—250°	0,728	0,723	—	0,725	0,727
250—375	—	0,388	—	—	—
0—375	—	1,111	—	1,111	1,109
250—500	{ 0,779 *) }	0,777	—	—	—
	{ 0,771 }				
375—500	—	0,389	—	—	—
0—500	{ 1,507 }	1,500	—	1,502	1,508
	{ 1,499 }				

*) Zwischen den beiden Beobachtungen wurde der Stab $\frac{5}{4}^h$ auf 500° gehalten.

Tabelle 5a.
Glasstab.

1901	t	M (mm)	M' (mm)	Σ (mm)	t	M (mm)	M' (mm)	Σ (mm)
2. April	17,5°				17,5°			
	1798 MV	0,282	0,395	0,677	1822 MV	0,285	0,396	0,681
	2892	0,132	0,235	0,367	2901	0,141	0,233	0,374
	4094	0,228	0,181	0,409	4126	0,228	0,180	0,408
3. April	18,1°				18,1°			
	1834 MV	0,346	0,343	0,689	1845 MV	0,352	0,354	0,706
	2888	0,020	0,350	0,370	2903	0,019	0,342	0,361
	4078	0,220	0,187	0,407	4096	0,218	0,184	0,402
	2891	-0,177	-0,248	-0,425	2877	-0,202	-0,214	-0,416

Tabelle 5b.

Glasstab, 485,8 mm lang bei 0°.

April	2.	3.	4.	λ , beob. (mm)	λ , ber. (mm)
f	-0,012 -0,006				
0—250°	0,785	0,744	—	0,789	0,740
250—375	0,891	0,895	—	—	—
0—375	1,126	1,139	—	1,132	1,132
375—500	0,404	0,407	—	—	—
0—500	1,530	1,546	—	1,538	1,538

Die Ausdehnung lässt sich bei dem Glas hinreichend genau durch eine Parabel darstellen. Die Gleichungen lauten für die Capillare:

$$\lambda_s = 2,811 t + 0,000389 t^2,$$

$$\lambda = \{5814 t + 0,804 t^2\} 10^{-9};$$

für den Stab:

$$\lambda_s = 2,843 t + 0,000466 t^2,$$

$$\lambda = \{5852 t + 0,959 t^2\} 10^{-9}.$$

(Eingegangen 28. Juni 1901.)

**11. Ueber das thermomagnetische und thermoelektrische Verhalten des krystallinischen Wismuts;
von Louis Lownds.**

§ 1. Zur Begründung oder Prüfung einer Theorie der von v. Ettingshausen und Nernst¹⁾ entdeckten thermomagnetischen Phänomene scheint es erforderlich, die sämtlichen hier in Betracht kommenden Grössen an einer und derselben Metallplatte zu messen. Diese Aufgabe hat van Everdingen²⁾ für eine Platte aus elektrolytischem Wismut gelöst, doch sind die Beobachtungen in ziemlich engen Grenzen der Temperatur gemacht und besonders fehlen Bestimmungen bei sehr tiefen Temperaturen, bei welchen die Effecte stark anwachsen.

Hr. Prof. Groth hatte die grosse Freundlichkeit mir eine Platte aus einem grossen Wismutkrystall zur Verfügung zu stellen, wobei die krystallographische Hauptaxe in der Ebene der Platte lag. Ich beabsichtigte die fraglichen Messungen sämtlich, so weit es möglich ist, innerhalb möglichst weiter Grenzen der Temperatur und der Feldstärke an dieser Platte anzustellen. Die vorliegende Arbeit enthält die Bestimmungen des transversalen und longitudinalen thermomagnetischen Effectes sowie der thermoelektrischen Kraft.

§ 2. Nach Entfernung der Unregelmässigkeiten durch Abschleifen mit feinem Schmirgelpapier war die Platte 16 mm lang, 13,5 mm breit und 4 mm dick. Sie enthielt als einzigen Fehler einen kleinen Riss in der einen Ecke. Die krystallographische Hauptaxe lag in der Richtung der Länge. Eine chemische Analyse wurde noch nicht gemacht.

§ 3. Seien Figg. 1 und 2 OX , OY , OZ rechtwinklige Coordinatenachsen, $OABC$ der Krystall, OA die Richtung der

1) A. von Ettingshausen u. W. Nernst, Wied. Ann. 29. p. 343. 1886.

2) E. van Everdingen, Comm. Phys. Lab. Leyden Nr. 42. 1896; Nr. 48. 1899.

krystallographischen Hauptaxe. Wir halten die Bedingung fest, dass die magnetischen Kraftlinien senkrecht zur Richtung des Wärmestromes stehen und legen die Richtung der magnetischen Kraft in die x -Axe. Der Wärmestrom habe die Richtung der z -Axe. Folgende Fälle können dann untersucht werden.

I. Für den Longitudinaleffect:

1. Die krystallographische Hauptaxe OA hat die Richtung des Wärmestromes (Fig. 1). Drehung der Platte um OA (1a) bringt hier keinen neuen Fall hervor.

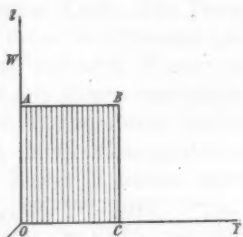


Fig. 1.

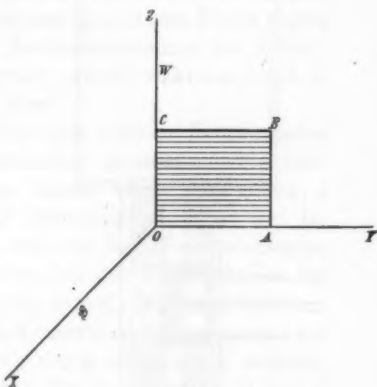


Fig. 2.

2. Die krystallographische Hauptaxe ist senkrecht zum Wärmestrom und entweder senkrecht zu den Kraftlinien (Fig. 2), 3. oder parallel zu den Kraftlinien, was durch Drehung um 90° um die Richtung des Wärmestromes erreicht wird.

II. Der transversale Effect, obgleich für ihn 1 und 1a sowie 2 und 3 verschieden sind, kann nur in den Fällen 1 und 2 untersucht werden, da die thermomagnetische Potentialdifferenz nur in der Richtung der Breite, nicht in der Richtung der Dicke gemessen werden kann.

III. Die thermoelektrische Kraft wurde in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe und senkrecht zu dieser Richtung bestimmt.

§ 4. Die Einrichtung des Apparates wurde hauptsächlich durch die Forderung bestimmt, dass Lötungen an der Platte

grundsätzlich vermieden werden sollten. Fig. 3 zeigt schematisch einen verticalen Schnitt durch die Mitte der Platte und senkrecht zu ihrer Ebene. *A* ist ein cylindrisches Metallgefäß, 10 cm hoch und 3,7 cm im Durchmesser, aussen mit Filz bedeckt, zur Aufnahme der Kältemischung. An den Boden von *A* ist ein rechteckiges Stück Kupfer *B*, 1,5 cm lang,

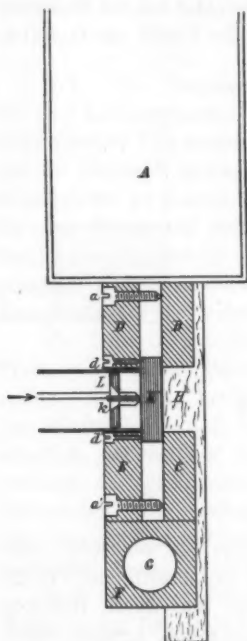


Fig. 3.

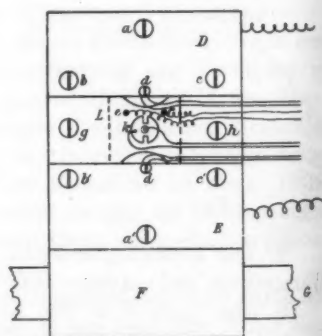


Fig. 4.

3,5 cm breit, 0,6 cm dick, gelötet. *C*, *D*, *E* sind Kupferstücke von denselben Dimensionen. Das Kupferstück *F* ist 3,5 cm breit und von 1,6 qcm Querschnitt. Es enthält einen Canal *G* von 0,5 cm Radius zum Durchleiten von Wasser von Zimmertemperatur. *C* ist an *F* angelötet. *C* und *F* werden in der gezeichneten Lage durch Schrauben gehalten, welche durch das Holzstück *H* in das Kupfer gehen. *H* ist an *B* durch zwei Schrauben befestigt. *D* und *E* sind jedes mit 3 Schrauben *a*, *b*, *c*; *a'*, *b'*, *c'* versehen, *b*, *c*, *b'*, *c'* sind in entsprechende

Löcher in den Kupferstücken *B* und *C* eingeschränkt (vgl. Fig. 4, eine Ansicht in der Richtung des Pfeiles Fig. 3). So konnte die Krystallplatte *K* zwischen *D* und *B* und zwischen *E* und *C* eingeklemmt werden, wobei die Schrauben *a* und *a'* guten Contact zwischen *D* und *A* sowie zwischen *E* und *F* herzustellen erlaubten. Um endlich den Contact der Backen mit der Krystallplatte zu verbessern und ein Brechen des Krystalles zu verhüten, waren Stanniolstreifen zwischen der Platte und den Backen eingelegt. Die Kupferstücke *D* und *E* dienten als Elektroden zur Messung des Longitudinaleffectes und der thermoelektrischen Kraft. Das Temperaturgefälle in der Platte wurde erzielt, indem in *A* flüssige Luft, Kohlensäureschnee mit Aether, Eis oder siedendes Wasser gebracht wurde, während durch *G* Wasser von Zimmertemperatur floss.

Die Temperaturen des oberen und unteren Plattenrandes wurden durch Eisenconstantanelemente gemessen. Die Lötstellen dieser Elemente wurden durch kleine Schrauben *d* und *d'*, welche durch *D* und *E* hindurchgingen, fest auf die Oberfläche der Platte gedrückt. Die von den Thermoelementen angegebenen Temperaturen wurden als die Temperaturen der Contactstellen der Kupferstücke mit dem Krystall angenommen. Die Elektroden zur Messung des Transversaleffectes waren zwei Kupferschrauben *e* und *f* (Fig. 4), 6 mm voneinander entfernt, welche durch eine genau zwischen die Kupferstücke *D* und *E* passende Ebonitplatte hindurchgingen. Durch zwei Messingschrauben *g* und *h* (Fig. 4), welche durch das Ebonit in das Holzstück gingen, wurden sie fest auf die Platte gedrückt. Das genannte Ebonitstück hielt noch ein drittes Eisenconstantanelement *k*, nämlich eine kleine Eisenschraube, durch deren Mitte ein Loch gebohrt war, durch dieses ging ein kautschukisolirter, an das Ende der Schraube gelöteter Constantandraht hindurch. Die Lötstellen der drei Thermoelemente *d*, *k*, *d'* lagen in derselben geraden verticalen Linie, wobei die Entfernung zwischen *d* und *k* sowie zwischen *k* und *d'* 6,5 mm betrug. Die horizontale Linie, welche die Elektroden *e* und *f* verband, ging mitten zwischen *d* und *k* senkrecht zu *dk* hindurch.

Das Ganze befand sich, sorgfältig in Baumwolle verpackt, zwischen den Polen des Elektromagneten, sodass die Kraftlinien die Platte senkrecht kreuzten.

Die elektromotorischen Kräfte wurden nach der Compensationsmethode gemessen.

§ 5. *Der Longitudinaleffect.* Derselbe wurde wie in meiner früheren Arbeit¹⁾ nach der Formel

$$p = (t_2 - t_1) n$$

berechnet, wo p die elektromotorische Kraft ist, welche durch das Feld zwischen zwei Punkten erregt wird, deren Temperaturen t_1 und t_2 sind, negativ oder positiv gerechnet, je nachdem die durch das Feld erregte elektromotorische Kraft die Richtung des Wärmestromes oder die entgegengesetzte hatte. Die elektromotorische Kraft zwischen den beiden Punkten wurde gemessen: 1. ohne Feld e_1 , 2. mit Feld in der einen Richtung e_2 , 3. mit Feld in der entgegengesetzten Richtung e_3 , 4. ohne Feld e_4 . Der absolute Wert von n ist dann

$$\frac{(e_2 + e_3) - (e_1 + e_4)}{2(t_2 - t_1)}$$

wo die elektromotorische Kraft in Mikrovolts, die Temperaturen in Centigraden ausgedrückt sind.

Fall 1 (§ 3). Der Wärmestrom ist parallel der krystallographischen Hauptaxe, die magnetischen Kraftlinien senkrecht zur Plattenebene. Tab. I enthält die Ergebnisse für die Mitteltemperaturen $53,3^\circ$, $4,8^\circ$, $-36,5^\circ$, -94° . Fig. 5 enthält die graphische Darstellung in den ausgezogenen Linien, n ist als Ordinate, ξ als Abscisse aufgetragen.

Fall 2. Der Wärmestrom und die Kraftlinien sind senkrecht zur Hauptaxe. Tab. II giebt die Resultate, die punktierten Linien, Fig. 5, die graphische Darstellung.

Man bemerkt in allen Tabellen, dass bei Umkehrung der Feldrichtung eine kleine Veränderung der Wirkung eintritt, welche im Fall 2 ausgeprägter ist als in Fall 1. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass der Wärmestrom in Wahrheit nicht in der bezeichneten Richtung fließt. Eine Abweichung von dieser Richtung würde eine transversale Componente hervorbringen, welche mit der Feldrichtung das Zeichen wechselt

1) L. Lownds, Ann. d. Phys. 4. p. 776. 1901.

Tabelle I.
Longitudinaleffect

Hauptaxe \perp Kraftlinien } Fall 1. § 3.
Hauptaxe \parallel Wärmestrom }

Mittel- temperatur	53,3° C.		4,8° C.		-36,5° C.		-94° C.	
Temperaturen der Thermoelemente	d	d'	d	d'	d	d'	d	d'
	(1) 91,5°	(2) 16,9°	(1) 1,4°	(2) 8,5°	(1) -65,5°	(2) -5°	(1) -170,5°	(2) -14,5°
	(3) 88,6	(9) 16,4	(8) 1,2	(9) 8,3	(8) -68	(9) -4,5	(7) -174	(8) -18,5
$t_2 - t_1$	56,5°		5,5°		63,5°		156°	
\varnothing	n	Mittel- wert	n	Mittel- wert	n	Mittel- wert	n	Mittel- wert
	\rightarrow	\leftarrow	\rightarrow	\leftarrow	\rightarrow	\leftarrow	\rightarrow	\leftarrow
	10,0	9,6	9,4	8,5	-12,4	-13,3	-39,1	-41,1
	4940	8,0	8,7	8,0	-7,3	-8,1	-33,6	-39,8
3550	5,7	4,9	7,1	6,5	-2,5	-3,2	-24,9	-26,9
2375	8,1	2,7	4,8	4,2	+0,14	-0,30	-16,5	-18,5
1225	1,2	1,2	1,97	1,20	+0,74	+0,68	-	-

(1) (2) (3) . . . bezeichnen die Reihenfolge der Beobachtungen.

un
mi
fol
tu
äh
neg
die

ste
den
sch
die
zu
ein
das
die
ent
Erg

Tabelle II.
Longitudinaleffekt.
Hauptaxe 1 Kraftlinien } Fall 2. § 8.
Hauptaxe 1 Wärmestrom

Mittel- temperatur	53,7° C.		4,4° C.		-41,9° C.		-94,7° C.					
Temperaturen der Thermoelemente	d	d'	d	d'	d	d'	d	d'				
	(1) 91,8°	(2) 15,6°	(1) 1,4°	(2) 7,1°	(1) -74°	(2) -8,5°	(1) -163,5°	(2) -19,5°				
	(8) 91,8	(9) 15,6	(8) 2	(9) 7,2	(8) -76	(9) -9	(4) -162,5	(5) -19,5				
							(8) -169	(9) -20,5				
							(12) -171	(13) -21				
							(15) -170,5	(16) -21				
$t_2 - t_1$	76,2°		5,45°		66,2°		(1)-(5) 143,5° (4)-(9) 145,7 (8)-(16) 149,2 (12)-(16) 149,7					
Φ	n		Mittel- wert	n		Mittel- wert	n		Mittel- wert			
	→	←		→	←		→	←				
	6100	-1,57	-2,55	(3) -2,06	-16,5	8,0	(3) -12,7	-28,3	-16,8	(3) -22,3	-28,1	-22,3
4940	-0,85	-1,67	(4) -1,26	-13,1	6,7	(4) -8,9	-23,2	-12,6	(4) -17,9	-24,6	-18,6	(10) -21,6
3550	-0,03	-0,82	(5) -0,42	-7,4	3,4	(5) -5,4	-16,4	-7,8	(5) -12,1	-24,6	-18,5	(14) -21,6
2375	0,25	-0,38	(9) -0,04	-3,4	1,2	(6) -2,3	-10,3	-3,8	(6) -7,0	-19,4	-13,6	(7) -16,5
1225	0,38	0,00	(7) +0,19	-1,56	-0,28	(7) -0,92	-4,1	-0,62	(7) -2,36	-14,1	-10,1	(6) -12,1
										-6,7	-3,5	(3) -5,1

und je nach dem Zeichen als eine Vermehrung oder Verminderung des Longitudinaleffectes erscheint.

An die in Fig. 5 niedergelegten Ergebnisse kann man folgende Bemerkungen knüpfen:

1. Die Curven, welche die Feldstärke \mathcal{H} und den Longitudinaleffect n verbinden, sind für krystallinisches Wismut von ähnlicher Form wie für elektrolytisches, doch werden die negativen Werte bei viel höheren Temperaturen erhalten.

2. In dem Fall, für welchen sowohl der Wärmestrom wie die Kraftlinien senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe

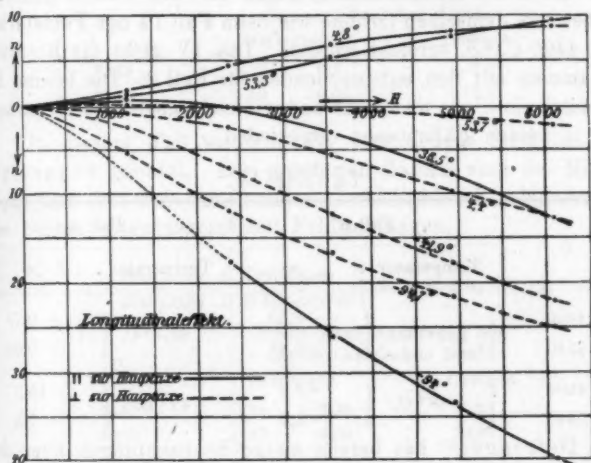


Fig. 5.

stehen, werden positive Werte des Longitudinaleffectes nur bei der höchsten Temperatur und sehr kleinen Feldstärken erhalten.

Obgleich der Fall 1a (§ 3) hier nichts Neues bringt, so schien es doch nicht überflüssig, ihn zu realisiren. Da aber die Platte hierbei mit ihrer Ebene parallel zu den Kraftlinien zu stehen kam, so mussten die Pole der Elektromagneten auf eine Entfernung von $3\frac{3}{4}$ cm gebracht werden, dadurch sank das höchste erreichbare Feld auf 4400 C.G.S. Tab. III zeigt die Ergebnisse für diesen Fall zusammen mit den aus Fig. 5 entnommenen entsprechenden Ergebnissen für Fall 1. Die beiden Ergebnisse stimmen, wie es sein soll, gut überein.

Tabelle III.

S	Fall 1a		Fall 1	
	Temperatur	n	Temperatur	n
4400	} 51° C. {	+6,80	53° C. {	+6,70
2540		+3,36		+3,30
4400	} -31° C. {	-4,85	-36,5° C. {	-5,70
2540		-0,40		-0,40

Endlich wurden Beobachtungen für den Fall 3 gemacht, wobei aus demselben Grunde wie beim Fall 1a nur Feldstärken bis 4400 C.G.S. erreicht wurden. Tab. IV giebt die Resultate zusammen mit den entsprechenden für Fall 2. Die beiden Ergebnisse sind, wie man sieht und wie nicht gegen die Erwartung ist, in beiden Fällen sehr verschieden.

Tabelle IV.

S	Fall 3		Fall 2	
	Temperatur	n	Temperatur	n
4400	} 51° C. {	+0,60	53,7° C. {	-0,75
2540		+0,43		-0,05
4400	} -38° C. {	-5,9	-42° C. {	-15,7
2540		-2,7		-7,8

Defregger¹⁾ hat bereits einige Beobachtungen über den Longitudinaleffect an Krystallstäbchen gemacht, welche aus demselben Krystall wie meine Platte stammen. Die mittlere Temperatur ist nicht angegeben, lag aber wahrscheinlich bei ungefähr 50° C., da der Temperaturfall in den Stäbchen durch die Anwendung von Dampf und Wasser von Zimmertemperatur hervorgebracht wurde. Er beschreibt die Erscheinung als eine Veränderung der thermoelektrischen Kraft durch das Magnetfeld und verzeichnet die procentische Aenderung.

Zum Zweck der Vergleichung habe ich meine Ergebnisse für 2 Feldstärken nach dieser Form reducirt. Die folgende Tabelle enthält die Daten:

1) R. Defregger, Inaug.-Dissert. München 1897.

Hauptaxe \perp Kraftlinien	} Fall 1. § 3.		
Hauptaxe \parallel Wärmestrom			
		Procentische Aenderung der thermoelektrischen Kraft	
§		Defregger	Lownds
2375		2,26	2,55
6100		6,95	8,54

Hauptaxe \perp Kraftlinien	} Fall 2. § 3.		
Hauptaxe \perp Wärmestrom			
		Procentische Aenderung der thermoelektrischen Kraft	
§		Defregger	Lownds
2375		1,00	0,5
6100		0,69	-0,06
			-3,5

In diesem Fall wurden zwei verschiedene Stäbchen von Defregger benutzt. Die gegebenen Zahlen sind die Mittelwerte aus den weit voneinander abweichenden Ergebnissen für die beiden entgegengesetzten Feldrichtungen.

Hauptaxe \parallel Kraftlinien	} Fall 3. § 3.		
Hauptaxe \perp Wärmestrom			
		Procentische Aenderung der thermoelektrischen Kraft	
§		Defregger	Lownds
2540		0,58	0,35
4400		0,85	0,60
			0,97

§ 6. *Der Transversaleffect.* Zur Berechnung der Beobachtungen setze ich mit Yamaguchi¹⁾

$$q = -\beta \frac{dt}{dx} \cdot m,$$

wo die positive x -Axe in die Richtung des Wärmestromes fällt, q die elektromotorische Kraft zwischen zwei um β voneinander entfernten, auf einer Linie senkrecht zum Wärmestrom gelegenen Punkten, und m eine Grösse ist, welche von der Feldstärke und der Temperatur abhängt, aber von dem Temperaturgefälle in erster Annäherung unabhängig ist.

1) E. Yamaguchi, Ann. d. Phys. 1. p. 214. 1900.

Die Richtung von q , wie sie von v. Ettingshausen und Nernst¹⁾ gefunden wurde, kann folgendermaassen bestimmt werden. Man stelle sich in die Richtung der magnetischen Kraft, sodass dieselbe vom Fuss nach dem Kopfe geht und blicke in der Richtung des Wärmestromes, dann ist die elektromotorische Kraft von links nach rechts gerichtet. Im Folgenden ist eine elektromotorische Kraft von dieser Richtung

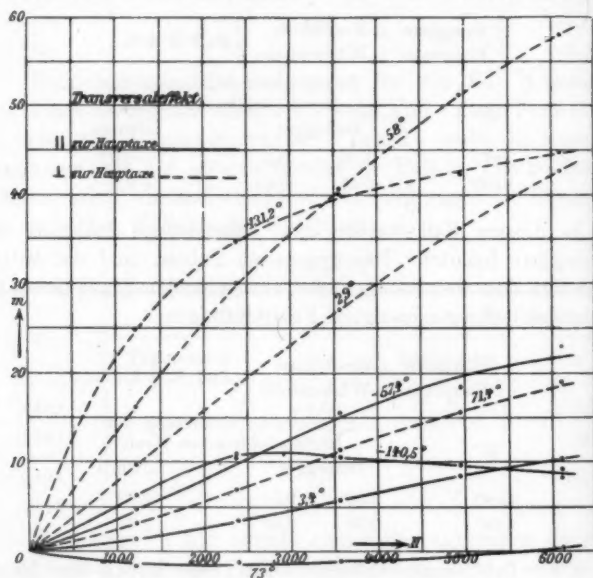


Fig. 6.

positiv gerechnet, indem van Everdingen und Yamaguchi auch Kräfte von der entgegengesetzten Richtung beobachtet haben. Die Elimination der Thermokräfte geschah ebenso wie bei Yamaguchi.²⁾

Die Ergebnisse, welche in den beiden Fällen 1 und 2 (§ 3) gewonnen wurden, sind in den Tab. V und VI niedergelegt und in Fig. 6 graphisch dargestellt, wo die Abscissen den Feldstärken, die Ordinaten den m -Werten proportional gemacht

1) A. v. Ettingshausen u. Nernst, l. c.

2) E. Yamaguchi, l. c.

Tabelle V.

Transversaleffect.

Hauptaxe \perp Kraftlinien } Fall 1. § 3.
Hauptaxe \parallel Wärmestrom }

Temp.	73° C.			3,4° C.			-57,4° C.			-140,5° C.		
Temp. der Thermo- elemente	d	k	d'	d	k	d'	d	k	d'	d	k	d'
	(1) 83,5° (9) 94,2	(2) 51,9° (10) 53,1	(3) 17,5° (11) 18,8	(1) 1,2° (9) 1,8	(2) 5,2° (10) 5,3	(3) 8,3° (11) 8,3	(1) -76,5° (9) -76,5	(2) -38° (10) -38,5°	(3) -10° (11) -10	(1) -180° (6) -179,5° (11) -177,5 (16) -177	(2) -103,5° (7) -102 (12) -101,5 (17) -102	(3) -31,5° (8) -29,5 (13) -30,5 (18) -31
$\frac{dt}{dx}$	63,6			5,8			58,5			117,5		
Φ	E.M.K.		m	E.M.K.		m	E.M.K.		m	E.M.K.		m
	→	←		→	←		→	←		→	←	
1225	-121	13	(4) -1,5	5	5	(4) 1,4	180	175	(4) 5,0	476	434	(5) 6,4
2375	-48	-37	(5) -1,1	12	13	(5) 3,6	391	359	(5) 10,7	887	659	(9) 10,9
3550	-45	-24	(6) -0,9	18	21	(6) 5,6	559	521	(6) 15,4	926	557	(10) 10,5
4940	-30	3	(7) -0,35	28	31	(7) 8,4	690	593	(7) 18,4	865	486	(14) 9,7
6100	-14	30	(8) +0,2	36	38,5	(8) 10,7	981	648	(8) 23,2	{ 947 963	579 578	{ 8,1 9,4

Tabelle VI.
Transversaleffect.
Hauptaxe 1 Kraftlinien
Hauptaxe 1 Wärmestrom } Fall 2. § 3.

Temp.	71,4° C.			2,9° C.			-58° C.			-131,2° C.		
Temp. der Thermo- elemente	d	h	d'	d	h	d'	d	h	d'	d	h	d'
	(1) 92,2° (9) 91,8	(2) 50,6° (10) 50,9	(3) 13,6° (11) 16,4	(1) 1,2° (9) 1,1	(2) 4,6° (10) 4,6	(3) 7,2° (11) 7,1	(1) -78° (7) -78 (10) -76 (15) -77,5°	(2) -38,5° (8) -39,5 (11) -38 (16) -39	(3) -10° (9) -10 (12) -9 (17) -9	(1) -170,5° (6) -171,5 (12) -172,5	(2) -93° (7) -85 (13) -95	(3) -21° (8) -21,5° (14) -21,5
$\frac{dt}{dx}$	63,4			5,4			59,35			124		
ϕ	E.M.K.		m	E.M.K.		m	E.M.K.		m	E.M.K.		m
	→	←		→	←		→	←		→	←	
1225	147	128	(4) 3,6	34	29	(4) 9,7	610	595	(4) 16,7	1893	1791	(4) 24,8
2375	293	254	(5) 7,2	67	57	(5) 19,1	1136	1081	(5) 30,1	2580	2565	(10) 34,6
3550	439	399	(6) 11,8	97,5	79,5	(6) 27,2	1509	1410	(6) 40,5	2950	3004	(5) 40,0
4940	637	551	(7) 15,6	127,5	110,5	(7) 36,6	1865	1749	(13) 51,2	3084	3270	(9) 42,4
6100	794	673	(8) 19,3	145,5	132,3	(9) 42,8	2100	1999	(14) 56,1	3257	3426	(11) 44,9

wurden. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf den Fall, dass der Wärmestrom der Hauptaxe parallel läuft, die punktierten Linien auf den Fall, dass der Wärmestrom senkrecht zur Hauptaxe gerichtet ist. An diese Curven lassen sich folgende Bemerkungen knüpfen.

1. Der Transversaleffect ist kleiner, wenn der Wärmestrom der Hauptaxe parallel läuft, als wenn er senkrecht zu ihr gerichtet ist.

2. Im ersten Falle ist m negativ für eine Mitteltemperatur von 73° , wie es v. Everdingen und Yamaguchi für elektrolytisches Wismut fanden, aber

3. während Yamaguchi bei elektrolytischem Wismut den Transversaleffect mit abnehmender Temperatur stets wachsend fand, nimmt bei krystallinischem Wismut bei grossen Feldstärken und sehr tiefen Temperaturen der Effect mit sinkender Temperatur ab.

§ 7. *Die thermoelektrische Kraft.* Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Kupferstücken D und E (Fig. 3) giebt die thermoelektrische Kraft für Kupfer-Wismut für die von den Eisen-Constantanelementen d und d' angezeigte Temperaturdifferenz. Diese Temperaturen wurden vor und nach der Messung der elektromotorischen Kraft bestimmt, wobei die Temperaturdifferenzen, so wie es in § 4 beschrieben ist, hervorgebracht wurden.

Tab. VII und VIII enthalten die Ergebnisse zwischen 0° und -70° parallel und senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe. Die thermoelektrische Kraft ist positiv gerechnet, wenn der Strom vom Wismut zum Kupfer durch die wärmere Lötstelle fliesst.

Tabelle VII.

Parallel zur krystallographischen Hauptaxe.

$$\alpha = 130,2. \quad \beta = 0,3504. \quad t_n = -\frac{\alpha}{2\beta} = -185,8^{\circ}.$$

t_1	t_2	e (beobachtet)	e (berechnet)
- 2,3°	- 57,8°	5988 MV	6057 MV
- 3,8	- 66,8	6737	6644
- 24,7	- 67,8	4188	4207
- 32,2	- 69,8	3523	3551

Tabelle VIII.

Senkrecht zur kristallographischen Hauptaxe.

$$\alpha = 48,32. \quad \beta = 0,2988. \quad t_n = -\frac{\alpha}{2\beta} = -80,9^\circ.$$

t_1	t_2	e (beobachtet)	e (berechnet)
- 4,1°	- 68°	1663 MV	1665 MV
- 37,5	- 66,7°	506	503
- 37,9	- 66,6	496	491
- 42,3	- 72,2	417	422

Die Ergebnisse werden durch die Formel

$$e = \alpha(t_1 - t_2) + \beta(t_1^2 - t_2^2)$$

dargestellt, wo t_1 und t_2 die Temperaturen der beiden Lötstellen in Centigraden, e die thermoelektrische Kraft in Mikrovolt bedeutet. Die Constanten α und β wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Nach den Werten dieser Constanten ergeben sich die neutralen Temperaturen t_n für die beiden Fälle bez. zu $-185,8^\circ$ und $-80,9^\circ$. Doch stellt die obige Formel die Ergebnisse nicht mehr für so tiefe Temperaturen dar, wie sie durch Anwendung flüssiger Luft erzielt werden können. Das geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Parallel zur kristallographischen Hauptaxe.

t_1	t_2	e (beobachtet)	e (berechnet) $\alpha = 130,2, \beta = 0,3504$
-13,8°	-160,2°	7851 MV	10135 MV
-13,3	-157,2	8012	10139

Senkrecht zur kristallographischen Hauptaxe.

t_1	t_2	e (beobachtet)	e (berechnet) $\alpha = 48,32, \beta = 0,2988$
-15,7°	-145,9°	397 MV	0
-15,4	-146,1	432	0

Data für Temperaturen zwischen -80° und -160° wurden gewonnen, indem man den Wasserstrom durch q aufhielt und Beobachtungen bei fallender Temperatur von d'

machte. Doch änderte sich die Temperatur zuweilen um 3° während der Beobachtung, was bei kleiner Temperaturdifferenz der Lötstellen beträchtliche Fehler verursachen konnte. Die gewonnenen Ergebnisse folgen hierunter und scheinen zum mindesten zu zeigen, dass die neutrale Temperatur im ersten Fall höher als $-185,8^{\circ}$ liegt.

Parallel zur krystallographischen Hauptaxe.

t_1	t_2	e	t_1	t_2	e
- 80°	- 164°	966	- 115°	- 170°	- 754
- 90	- 166	372	- 117	- 169	- 745
- 100	- 167	- 205	- 121	- 170	- 922
- 111	- 175	- 747	- 123	- 171	- 951

Senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe.

t_1	t_2	e
- 65°	- 155°	- 1166
- 108	- 163	- 1507
- 123	- 167	- 1383
- 132	- 168	- 1243
- 136	- 170	- 1166

Fleming und Dewar¹⁾ fanden eine Discontinuität im Verhalten der thermoelektrischen Kraft bei tiefen Temperaturen für reines und käufliches Wismut. Doch war ihr „reines“ Wismut nicht elektrolytisch gewonnen und Angaben für solches sind mir nicht bekannt. Die Frage, ob die Discontinuität von Verunreinigungen herrührt, ist daher noch offen.

Perrot²⁾ hat bereits Beobachtungen der thermoelektrischen Kraft von Wismut parallel und senkrecht zur Hauptaxe zwischen $+10^{\circ}$ und $+100^{\circ}$ gemacht. Zum Vergleich machte ich Bestimmungen zwischen denselben Temperaturgrenzen an meinem Krystall.

Es ergab sich:

1. Parallel zur krystallographischen Hauptaxe

$$t_1 = 12,7^{\circ}, \quad t_2 = 91^{\circ}, \quad e = 9267 \text{ MV}$$

oder

$$118,35 \text{ MV pro } 1^{\circ}.$$

1) J. A. Fleming u. J. Dewar, Phil. Mag. 40. p. 95. 1895.

2) F. L. Perrot, Arch. des sciences Phys. et Nat., August 1898.

2. Senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe

$$t_1 = 15,3^{\circ}, \quad t_2 = 85,9^{\circ}, \quad e = 4377 \text{ MV}$$

oder

$$61,94 \text{ MV pro } 1^{\circ}.$$

$$\text{Verhältnis } \frac{\parallel}{\perp} = 1,91.$$

Perrot fand dieses Verhältnis zwischen 1,85 und 2,10 für die verschiedenen von ihm gebrauchten Prismen. Die von ihm als die besten bezeichneten Exemplare lieferten das Verhältnis 2,00.

Ich möchte zum Schluss Hrn. Prof. Warburg für seine vielfache Unterstützung meinen wärmsten Dank ausdrücken.

Berlin, Physik. Institut d. Univ.

(Eingegangen 25. Juni 1901.)

12. *Ueber die Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure, von der Dichte; von Knut Ångström.*

1. Bei Untersuchungen über die Absorption der Strahlung durch die Gase wird gewöhnlich angenommen, dass diese von dem Drucke unabhängig ist, dass also die Absorption die gleiche ist, sofern nur das Product pl (p gleich Druck, l gleich Länge der durchstrahlten Schicht), constant ist. Dass diese Annahme bei kleineren Druckänderungen annähernd richtig ist, könnte wohl als wahrscheinlich angenommen werden, wie auch, dass sie bei grösseren Druckänderungen nicht gültig sein kann.

Schon in einer meiner ersten Arbeiten über die spectrale Verteilung der Absorption in dem ultraroten Spectrum¹⁾ habe ich auch die Frage zu beantworten gesucht, ob die Absorption eines Gases eine Function seiner Spannung sei. Es hatte sich bei dieser Untersuchung gezeigt, dass die Absorption eines Körpers in flüssigem und gasförmigem Zustande nicht identisch ist, ein Resultat, das durch die späteren Untersuchungen von Paschen²⁾ völlig bestätigt wurde, und schon dadurch könnte man wohl berechtigt sein, an die Richtigkeit des oben erwähnten Satzes zu zweifeln. Um die Verhältnisse bei den Gasen näher zu untersuchen, wurden zwei Röhre von 6 cm und 12 cm Länge benutzt und die Absorption verglichen, als die Röhren mit demselben Gase bei 1 bez. $\frac{1}{2}$ Atm. gefüllt waren. Obschon im allgemeinen eine stärkere Absorption für das kürzere Rohr, d. h. für das dichtere Gas sich ergeben hat, war die Verschiedenheit doch nicht gross genug, um bestimmte Schlüsse über diese Frage zu erlauben. Es erschien mir deswegen wünschenswert, die Untersuchung wieder und zwar mit Röhren, die grössere Druckänderungen erlauben könnten, aufzunehmen, ein Wunsch, den ich doch erst in der letzten Zeit Gelegenheit hatte erfüllt zu sehen.

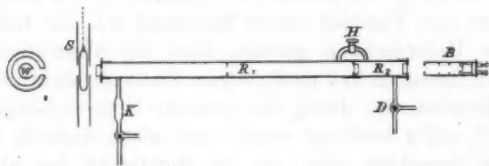
1) K. Ångström, Öfversigt af k. Vetensk. Akad. Förhandl. 47. p. 331. 1890; Physikalische Revue 1. p. 325. 1892.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 51. p. 23. 1894; 52. p. 221. 1894.

Die zu diesem Zwecke angestellten Beobachtungen sind, wie leicht einzusehen ist, mit ziemlich grossen Schwierigkeiten verbunden. Wenn z. B. die Absorption 10 Proc. der Strahlung beträgt und die Veränderung dieser Absorption 20 Proc. ist, gilt es also eine Veränderung in der Gesamtstrahlung zu bestimmen, die nur 2 Proc. derselben beträgt. Die Fehler bei der Bestimmung dieser Veränderung müssen deswegen ziemlich gross sein. Nur durch eine grosse Anzahl von Beobachtungen und die peinlichste Sorgfalt bei der Ausführung können diese Fehler vermindert werden. Die unten in den Tabellen angeführten Werte sind denn auch Mittel von 5 bis 10, oftmals noch mehr Einzelbeobachtungen.

Bei den meisten unten angeführten Versuche war mir Hr. Koch behülflich und sage ich ihm deswegen hier meinen besten Dank.

2. Die Versuchsanordnung ist durch die nachstehende Figur veranschaulicht.



Das Versuchsrohr von 4 cm innerem Durchmesser besteht aus zwei durch Steinsalzplatten geschlossenen Abteilungen, von denen R_1 eine Länge von 80,3 cm, R_2 eine solche von 18,4 cm hat. Durch die Röhre H mit Hahn können die beiden Abteilungen miteinander in Verbindung gesetzt oder voneinander getrennt werden. Das Rohr R_2 kann übrigens durch einen Dreiweghahn D mit einem Kohlensäurebehälter oder mit der äusseren Luft in Verbindung gesetzt werden und R_1 ebenso mit einem Quecksilbermanometer und der Wasserstrahl-
 luftpumpe. Als Wärmequellen wurden benutzt: 1. eine Argand'sche Lampe mit Thoncyliner, 2. ein grosser Bunsenbrenner und 3. eine geschwärzte Platinspirale, die elektrisch auf 300°C. erhitzt wurde. Die beiden ersten Wärmequellen waren von einem cylindrischen Wasserschirm umgeben. In diesem Schirm war eine Oeffnung von 1,5 cm Diameter für die Strahlung

angebracht. Die Wärmequelle stand ca. 20 cm von dem Doppelschirm *S* entfernt. Dieser war mit Löchern von 2 cm Diameter versehen, welche durch einen beweglichen Wasserschirm geöffnet und geschlossen werden konnten. Zahlreiche Diaphragmen schützten den Bolometer *B* vor Reflexion von den inneren Rohrwänden, die übrigens sehr rauh waren.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Von dem Kohlensäurebehälter wurde das Gas durch ein Rohr mit Phosphorsäureanhydrid (von ca. 50 cm Länge) durch die Röhren *R*₁ und *R*₂ geleitet, danach wurde der Hahn *H* geschlossen, *R*₁ mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt und das Gas stark verdünnt, dasselbe in *R*₂ dagegen zu gewünschtem Drucke comprimirt. Nachdem die durch das Rohr gegangene Strahlung bestimmt war, wurde der Hahn *H* geöffnet und die Strahlung wieder bestimmt. Sie durchdringt also in beiden Fällen dieselbe Gasmasse und zwar bei verschiedenen Drucken, indem diese ungefähr im Verhältniss 5 : 1 variirten.

Die Vorteile bei dieser Beobachtungsmethode sind offenbar: es werden bei den beiden Versuchen immer dieselbe Gasmasse und dasselbe Rohr unter unveränderten Versuchsbedingungen benutzt. Nur die Druckverteilung des Gases in den Röhren hat variirt. Wenn die Drucke bei dem ersten Versuche in

$$\begin{aligned} R_1 &= h, \\ R_2 &= H, \end{aligned}$$

sind und die respectiven Längen mit *L* und *l* bezeichnet werden, erhält man, wenn die Volumina *W* und *w* von *R*₁ und *R*₂ den Längen genau proportional sind, den gemeinsamen Druck *x*, nachdem *H* geöffnet ist:

$$x = \frac{Hl + hL}{l + L}.$$

Durch Anbringung eines kleinen Compensationsrohres *K* (vgl. die Figur) wurden die Bedingungen *W/w* = *L/l* ziemlich genau erfüllt.¹⁾

Bei den Bestimmungen der Absorption der Kohlensäure wurde entweder die Strahlung durch das Rohr (mit trockener Luft oder CO₂ gefüllt), mit der Strahlung, wenn das Rohr aus seiner Lage zwischen Bolometer und Wärmequelle ent-

1) Der in den Tabellen eingeführte beobachtete Druck *x* ist ein wenig grösser als der berechnete.

fernt war, verglichen (Wechselbestimmungen), oder es wurde das Rohr in seiner Lage fest behalten und die Strahlung unter verschiedenen Umständen bestimmt (Bestimmungen mit festem Rohr). Wenn die Argand'sche Lampe benutzt wurde, konnte nur, den Schwankungen der Lampenstrahlung zufolge, die erste Methode benutzt werden, mit dem Bunsen'schen Brenner wurden alle beide versucht, mit der Platinspirale nur die letzterwähnte.

3. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Beobachtungsergebnisse, die wir mit der Argand'schen Lampe erhalten haben. Die zweite und dritte Columnne enthalten die Drucke der Kohlensäure in den beiden Röhren, die vierte und fünfte die Ablenkungen des Galvanometers mit und ohne Rohr vor dem Bolometer, die sechste das Verhältniss dieser Ablenkungen in Procenten, die siebente die Differenz zwischen zwei zu derselben Beobachtungsreihe gehörenden Bestimmungen bei verschiedener Gasdichte. Schliesslich enthält die achte Columnne die entsprechende Aenderung der Absorption in Procenten bei *Verminderung* der Gasdichte.

Tabelle 1.

Reihe	Druck mm		Ablenkung		p	Diff.	Aende- rung der Abs. Proc.
	R_1	R_2	mit Rohr	ohne Rohr			
1	22,0	741,0	207,2	244,6	84,6	2,2	-37
	158,8		210,5	242,8	86,8		
2	18,1	740,5	202,6	235,7	86,1	0,8	-18
	150,5		202,1	232,6	86,9		
3	18,3	740,5	191,8	221,8	86,5	0,9	-15
	158,8		195,4	223,7	87,4		
4	19,2	743,5	204,9	243,2	84,3	0,8	-5
	156,5		205,8	243,0	84,6		
5	17,7	743,5	208,3	248,2	84,2	0,8	-18
	154,1		208,1	245,4	85,0		
6	29,9	2484	197,2	244,7	80,7	1,7	-21
	463,5		202,2	245,8	82,4		

Mittel der Differenzen der fünf ersten Reihen ist 1,0 Proc. Weil die Absorption in diesem Fall nur 6 Proc. beträgt, ist die Aenderung der Absorption $\frac{1}{6}$ oder gleich 17 Proc. bei einer Aenderung des Druckes von 1 auf $\frac{1}{6}$ Atm. Die sechste Beobachtungsreihe giebt für eine Aenderung des Druckes von ca. 3 auf $\frac{3}{8}$ Atm. eine Aenderung in der Absorption gleich 21 Proc.

Mit der Platinspirale als Wärmequelle wurden folgende Resultate erhalten.

Tabelle 2.

Reihe	Druck mm		Ablenkung	Diff.	Aenderung der Abs. Proc.
	R_1	R_2			
1	9,6	769,0	204,5	2,0	- 12
	151,2		206,5		
2	10,2	768,4	201,8	1,5	- 9
	153,2		203,3		
3	14,0	768,3	195,9	2,5	- 16
	155,7		198,4		
4	8,6	2049	198,1	2,1	- 12
	389,1		200,2		
5	11,5	1506	196,5	1,7	- 9
	290,2		198,2		

Die Aenderung der Absorption bei einer Druckänderung von 1 auf $\frac{1}{8}$ Atm. ist hier ca. 12 Proc., bei einer Druckänderung von 2,4 auf $2,5 \cdot \frac{1}{8}$ Atm. 10,5 Proc. Der Unterschied dieser Zahlen fällt in den Bereich der Beobachtungsfehler.

Mit dem Bunsen'schen Brenner wurden teils Wechselbestimmungen, teils Bestimmungen mit festem Rohr ausgeführt. Diese sind in Tab. 4, jene in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Reihe	Druck mm		Ablenkung		p	Diff.	Aende- rung der Aba. in Proc.
	R_1	R_2	mit Rohr	ohne Rohr			
1	17,1	2805	84,1	138,6	60,7	1,6	- 4,7
	509		86,7	139,2	62,3		
2	10,0	1600	86,6	138,0	62,8	2,5	- 7,8
	290		90,5	138,8	65,3		
3	18,0	746,0	91,3	131,3	69,5	3,3	- 13,0
	155,6		96,6	133,0	72,8		
4	13,0	750,5	92,3	140,2	65,8	5,5	- 19,0
	154,0		100,4	141,0	71,3		
5	11,7	750,0	91,8	138,0	66,5	4,8	- 17,0
	151,5		98,9	138,7	71,3		
6	12,4	749,7	94,8	143,4	66,1	5,0	- 17,4
	151,0		100,8	141,7	71,1		
7	18,0	399,0	98,6	131,2	75,1	4,9	- 24,9
	91,0		105,2	131,8	80,0		

Tabelle 4.

Reihe	Druck mm		Ablenkung	Diff.	Aende- rung der Aba. in Proc.
	R_1	R_2			
1	14,4	2332	379,7	14,2	- 7,5
	423,1		393,9		
2	32,8	769,8	395,9	22,4	- 13,0
	173,2		418,3		
3	40,2	770,8	396,5	20,5	- 12,0
	178,6		417,0		
4	16,1	423,1	429,7	39,9	- 27,5
	98,4		469,6		
5	13,6	93,4	500,5	24,0	- 35,0
	30,4		524,5		

Hier ist die Absorption sehr bedeutend und die Aenderung mit der Gasdichte tritt deswegen sehr deutlich hervor. Es zeigt sich aber hier, dass die Aenderung mit zunehmendem Druck in dem Rohre R_2 , also mit zunehmendem Gasquantum oder zunehmender Gasabsorption, kleiner wird. Dies konnte bei den anderen Wärmequellen nicht constatirt werden.

4. Um diese Resultate noch auf einem anderen Wege zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt. Das Rohr R_1 (Länge 80,3 cm) wurde mit Kohlensäure von Atmosphärendruck gefüllt. Wenn jetzt das Rohr R_2 (Länge 18,4 cm) auch mit CO_2 von demselben Druck gefüllt wird, so bewirkt diese neue Gasschicht eine wenn auch unbedeutende Zunahme der Absorption. Wird das Gas in R_2 bis auf 2, 3 etc. Atmosphären comprimirt, so wird die Zunahme der Absorption, falls diese von der Gasdichte unabhängig ist, für jede neue Gasschicht kleiner oder höchstens gleich der ersten Zunahme sein, kann bekanntlich aber nie grösser werden. Verhält es sich aber so, dass in der That diese letzterwähnte Zunahme der Absorption grösser wird als die erste, so beweist das unzweideutig, dass sich das Absorptionsvermögen des Gases mit der Dichte verändert hat, und dass die comprimirte Gasschicht sich im Verhältnis zu der uncomprimirten gewissermaassen wie ein Körper von anderer Beschaffenheit verhält.

Folgende kleine Tabelle giebt die Resultate von neun in dieser Weise angestellten Beobachtungsreihen. Die Wärmequelle war die Platinspirale von 300° . Die Ablenkung des Galvanometers war ca. 198 Sct. Die Zunahme der Absorption ist in Scalenteilen gegeben.

Tabelle 5.

Zunahme der Absorption	
für 1 Atm.	für 4 Atm.
0,9	5,4
1,1	5,8
1,3	5,2
1,1	5,0
	5,6
Mittel 1,1	Mittel 5,3

Statt 4,4 (gleich 4 mal die Zunahme für 1 Atm.), die höchste mögliche Zunahme, wenn die Absorption von der

Gasdichte unabhängig wäre, erhalten wir 5,3 als die Zunahme für 4 Atm.

Schliesslich habe ich teils die Absorption durch ein Rohr von 4 m Länge, das mit CO_2 von atmosphärischem Drucke gefüllt war, teils diese Absorption durch ein Rohr von 1 m Länge mit CO_2 von 4 Atm. bestimmt. Die Wärmequelle war wieder die Platinspirale von 300° . Die Resultate waren:

Rohr von 1 m Länge	Rohr von 4 m Länge
Druck 4 Atm.	Druck 1 Atm.
(3 Reihen)	(10 Reihen)
Absorption: 16,2 Proc. ($\pm 0,4$)	13,2 Proc. ($\pm 0,2$)

Wir finden also auch hier eine ganz beträchtliche Aenderung der Absorption von 19 Proc.

Diese sämtlichen Beobachtungsreihen geben also ohne Ausnahme dasselbe Resultat, nämlich dass die Absorption von der Gasdichte abhängig ist. Dass die beobachteten Aenderungen von einer Aenderung des Reflexionsvermögens (Steinsalz-CO_2) nicht herrühren, davon habe ich mich durch eine besondere Untersuchung überzeugt.

5. Es fragt sich jetzt, welcher Art diese Veränderung der Absorption ist. Besteht dieselbe nur in einer Vermehrung der Stärke der einzelnen Absorptionsbanden oder verbreitern sich dieselben? Die Beobachtungen beantworten auch diese Frage. Wenn nämlich nur die Intensität vermehrt würde, ohne dass sich die einzelnen Banden verbreiterten, so würde daraus folgen, dass mit zunehmender Schichtdicke der Unterschied der Absorption bei Veränderung der Gasdichte allmählich verschwinden würde. Das ist aber nicht der Fall. Sogar bei einer Schichtdicke von 4 m (Druck 1 Atm.) besteht noch der Unterschied des Absorptionsvermögens bei Veränderung der Gasdichte. Es kommt also bei Vermehrung der Gasdichte eine Absorption hinzu, die nicht vorher da war. Dies erklärt auch das Verhältnis, das wir bei Anwendung des Bunsen'schen Brenners gefunden haben, dessen Strahlung zum grössten Teil gerade von der Kohlensäure hervorgebracht wird. Diese Kohlensäure in dem Bunsen'schen Brenner hat nämlich einen Partialdruck von ca. $\frac{1}{23}$ Atm.¹⁾ und die Emissions-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 52. p. 236. 1894.

wie auch die Absorptionsbanden sind bei dieser Verdünnung ziemlich schmal. Eine genügend grosse Kohlensäureschicht von grösserem Druck absorbirt vollständig diese Emissionsbanden; wird die Dichte der absorbirenden Schicht vermehrt, so nimmt wohl die Breite der Absorptionsbande zu, weil es aber keine Strahlung giebt, die hierdurch absorbirt werden könnte, kann die Veränderung der Absorption hier nicht bemerkt werden.

Durch diese Untersuchung haben wir also gezeigt, dass die Absorption der Kohlensäure durch Vermehrung der Gasdichte verändert wird, dass diese Veränderung bei den Schichtendicken, die hier angewendet sind und schon bei einer Aenderung des Druckes im Verhältniss 1 : 5 ziemlich gross ist und dass dieselbe durch eine Verbreiterung der Absorptionsstreifen zweifellos bewirkt wird.¹⁾

Diese Resultate stehen übrigens in schönster Uebereinstimmung sowohl mit den Ansichten von Kayser²⁾, wie auch mit den Beobachtungen von Paschen.³⁾ Aus diesen geht klar hervor, dass die Breite der grossen Absorptionsbanden der Kohlensäure mit zunehmender Schichtdicke sich nicht merklich verbreitern, nur dunkler werden. Paschen betont aber ausdrücklich, dass „was er über die Schichtdicke gesagt, nicht ohne weiteres für die Gasdichte gilt“⁴⁾, und in einer Note an derselben Stelle fügt er hinzu: „Die CO₂ der Zimmerluft steht unter einem Partialdruck von ca. $\frac{1}{1000}$ Atm. Es mag dies der Grund sein, weshalb die Breite des Absorptionsstreifens für sie ein wenig schmaler war.“

6. Die von Wüllner und Zöllner u. a. vertretene Ansicht, dass die Absorption der Gase nur von der Zahl der getroffenen Molecüle abhängig ist, und dass es gleichgültig sei, ob wir die Dicke der Schicht oder ihre Dichte vermehren, ist auf Grund der jetzt gefundenen Thatsachen unhaltbar.

Die Discrepanzen, die zwischen den Beobachtungen der Absorption der Kohlensäure seitens verschiedener Forscher

1) Ausgeschlossen ist ja hierbei nicht, dass die Linien gleichzeitig ein wenig dunkler werden können. Dies kann aber aus vorliegenden Beobachtungen kaum beurteilt werden.

2) H. Kayser, Wied. Ann. 42. p. 310. 1894.

3) F. Paschen, Wied. Ann. 51. p. 34. 1894.

4) l. c.

vorkommen, lassen sich auch völlig erklären durch diese Aenderung des Absorptionsvermögens der Gase mit der Gasdichte. So hat z. B. Arrhenius neulich solche Untersuchungen ausgeführt¹⁾ indem er ein Rohr von 50 cm Länge mit Kohlensäure von 1 bis sogar 7 Atm. Druck füllte und also die Absorption als Function der *Schichtdicke* und der *Gasdichte* bestimmte. Weil die so erhaltenen Resultate mit den Schlüssen, die ich in einer kleinen Arbeit²⁾ betreffs der Bedeutung der Kohlensäure für die Absorption der Erdatmosphäre zog, nicht stimmen, glaubte sich Arrhenius genötigt zu erklären, „dass diese Schlüsse auf theoretischen Betrachtungen beruhen, die durch seine Versuche als unhaltbar erwiesen wurden“ auf „unrichtigen Principien“ etc. Dass die Discrepanzen wirklich auf unrichtigen Principien beruhen, ist jetzt offenbar und zwar 1. weil die Resultate, die Arrhenius erhalten hat, nach dem, was oben gezeigt ist, nicht ohne weiteres für die Absorption der atmosphärischen Kohlensäure (die unter einem Partialdruck von weniger als $\frac{1}{1000}$ Atm. steht) gelten und 2. weil die Veränderungen in der Absorption, die er mit zunehmender *Dichte* gefunden hat, für Kohlensäure von *verschiedenen Schichtdicken* und *constantem Druck* nicht gelten. Wenn man die Aenderung der Absorption mit der Gasdichte berücksichtigt — eine Aenderung, die unter den Versuchsbedingungen von Arrhenius auf 3,5 Proc. pro Atmosphäre geschätzt werden kann — stimmen die Resultate, die er erhalten hat, völlig mit denjenigen die von Hrn. Koch erhalten wurden³⁾ und mit denjenigen, welche hier oben veröffentlicht sind. Die Absorption, die Arrhenius bei Anwendung einer Wärmequelle von 100° C., einer Schichtdicke gleich 50 cm und einem Drucke gleich 8 Atm. gefunden hat, ist 20 Proc. (für die Einwirkung der Steinsalzplatten nicht corrigirter Wert). Berechnen wir dadurch die Absorption bei 400 cm Schichtdicke und 1 Atm. Druck, so finden wir $20 - 20 \cdot 8 \cdot 0,035 = 14,1$ Proc., was mit den von Hrn. Koch gefundenen 14,3 Proc. völlig übereinstimmt.

1) Sv. Arrhenius, Ann. d. Phys. 4. p. 690. 1901; Öfversigt af k. Vetensk. Akad. Förhandl. 58. p. 25. 1901.

2) K. Ångström, Ann. d. Phys. 3. p. 720. 1900.

3) J. Koch, Öfversigt af k. Sv. Vetensk. Akad. Förhandl. 58. p. 391. 1901.

Arrhenius findet weiter, dass von der Strahlung einer Wärmequelle von -80° , 50 cm Kohlensäure von 7 Atm. Druck 21 Proc. (für die Einwirkung der Steinsalzplatten corrigirter Wert) absorbiert werden, was den Verhältnissen in der Atmosphäre nach Arrhenius nahezu gleichkommen würde. Eine Schicht von 355 cm Länge und 1 Atm. würde aber nach dem oben Gesagten 15,7 Proc. absorbieren. Wie gross diese Absorption bei einem Partialdruck von nur $\frac{1}{1000}$ Atm. ist, können wir bei unserer gegenwärtigen unvollständigen Kenntniss der Sache nicht exact sagen — 16 Proc. beträgt dieselbe offenbar nicht.

Was die Aenderung der Absorption (*da* Procent) mit der Schichtdicke (*dl* Centimeter) betrifft, so wird diese aus demselben Grunde von Arrhenius zu gross angegeben, weil er die Aenderung nicht nur mit der *Schichtdicke*, sondern auch mit der *Gasdichte* bestimmt hat. Diese Aenderung da/dl würde nach Arrhenius zwischen einer Schichtdicke von 2 bis 4 m 0,020 betragen, nach den Bestimmungen von Hrn. Koch und mir ist dieselbe nur 0,005.

Die Schlüsse, die ich bereits betreffs der atmosphärischen Kohlensäure gezogen habe — dass diese 16 Proc. der Erdstrahlung nicht übersteigen dürfte und dass die Veränderungen der Absorption mit Veränderung des atmosphärischen Kohlendioxidgehaltes sehr klein sind¹⁾ — scheint mir deswegen trotz allem in guter Uebereinstimmung mit den Thatsachen zu sein.²⁾

Upsala, Physik. Inst. d. Univ.

1) l. c. p. 732.

2) Ausführlicher habe ich die Einwendungen von Arrhenius in einer besonderen Abhandlung behandelt (Öfversigt af k. Sv. Vetensk. Förhandl. 58. p. 381. 1901.

(Eingegangen 3. Juli 1901.)

13. *Ueber die Aufbewahrung von Normalmagneten
in Eisenbüchsen;
von Ignaz Klemenčič.*

Aus den neueren Magnetstahlsorten kann man Magnete herstellen, welche bei entsprechender Sorgfalt in der Aufbewahrung ihr Moment während eines Jahres bis auf 0,1 Proc. constant erhalten und daher besonders zu Normalmagneten geeignet sind.¹⁾ Als solche können sie bei verschiedenen physikalischen und elektrotechnischen Messapparaten und Messmethoden Verwendung finden. Für die Behandlung von Normalmagneten ist die Frage von Wichtigkeit, in welcher Weise sie am besten aufbewahrt werden, damit sie vor jenen Umständen, die das Moment beeinflussen, in erster Linie also vor mechanischen Erschütterungen und der Einwirkung eines äusseren Magnetfeldes geschützt sind.

Es liegt nahe, die Magnete zu diesem Zwecke in weichegepolsterten Eisenbüchsen aufzubewahren und man kann erwarten, dass sie hierdurch sowohl gegen Stoss als auch gegen äussere magnetische Kräfte möglichst gut geschützt sind; zugleich wären sie bei dieser Art der Aufbewahrung leicht transportfähig. Man muss jedoch noch besonders untersuchen, ob nicht das Moment eines derart in Eisen eingeschlossenen Magnetes sich fortwährend von selbst ändert; auch dies wäre von Nachteil, denn die äusserste Constanz des Momentes ist jene Eigenschaft, welche man in erster Linie von einem Normalmagnet verlangt. Ein Anwachsen des Momentes ist ebenso wenig wünschenswert wie eine Abnahme desselben.

Um in dieser Richtung einigen Aufschluss zu erhalten, habe ich Versuche mit mehreren in Eisenbüchsen aufbewahrten Magneten gemacht. Die Eisenbüchsen waren aus Gasleitungsröhren hergestellt und an beiden Enden mit eingeschraubten Eisendeckeln versehen. Das Innere der Büchse war zunächst

1) Sehr gute Magnetstahlsorten liefert die Firma „Böhler & Cie.“, Gussstahlfabrik in Kapfenberg in Steiermark. Vgl. des Verfassers Untersuchungen in Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 108, p. 491 u. 989. 1899; 109. p. 242. 1900.

an den Wänden mit einer dicken Schicht von Fließpapier belegt. Am Boden befand sich ein etwa 1 cm dicker Baumwollpfropf. Der Magnet selbst ist in ein mit Kork verschlossenes Glasrohr gelegt, dieses sodann in der Eisenbüchse untergebracht und der Deckel aufgeschraubt. Zu jeder Beobachtung wurde das Glasrohr *mm* samt dem Magnet herausgenommen und nach derselben gleich wieder hineingelegt. Es waren im ganzen drei solche Büchsen vorhanden. Für gewöhnlich lagerten dieselben ohne Rücksicht auf irgend eine Orientirung hinsichtlich des magnetischen Meridians nebeneinander; es wurde auch keine Rücksicht darauf genommen, ob sie im Verlaufe der Manipulationen mit Eisenmassen in Berührung kamen oder nicht. Sie hatten die folgenden Dimensionen:

Büchse Nr. I: Länge 14,5 cm, äusserer Durchmesser 2,6 cm und eine Wandstärke von ca. 3 mm.

Büchse Nr. II: Länge 10,5 cm, sonst wie Nr. I.

Büchse Nr. III: Länge 9,5 cm, äusserer Durchmesser 2 cm, Wandstärke ca. 2 mm.

Es wurde aufbewahrt:

In Nr. I ein Magnet „00,10“ von quadratischem Querschnitt, Länge $l = 10$ cm und Seite $s = 4$ mm.

In Nr. II ein Magnet „45,6“, quadratisch $l = 6$ cm, $s = 6$ mm.

In Nr. III ein Magnet „Alpha“, quadratisch $l = 6$ cm, $s = 4$ mm.

Sämtliche Magnete stammen aus der Fabrik von „Böhler & Cie.“; sie wurden (in der Fabrik gehärtet und sodann hier im Institut) nach dem Verfahren von Strouhal und Barus behandelt und erst mehrere Wochen danach in Beobachtung genommen.

Die Frage, ob die Einschliessung in eine Eisenbüchse das Moment verändere und ob diese Aenderungen längere Zeit bestehen, wurde durch wiederholte Beobachtungen des Momentes entschieden. Zu diesem Zwecke wurde der Magnet jedesmal aus der Büchse genommen und sein Moment an einem Magnetometer aus der ersten Hauptlage bestimmt, wobei die Variationen der Horizontalcomponente mit Hülfe einer am Magnetometer angebrachten Galvanometerspule, eines alten in Paraffin ausgekochten Manganinwiderstandes (20000 Ω) und eines Weston-normalelementes controlirt wurden.

In den nachfolgenden Tabellen sind nicht die absoluten

Werte des Momentes, sondern nur die Magnetometerausschläge eingetragen und zwar bedeutet:

Nr. und Dat. die Nummer und das Datum der fortlaufenden Beobachtung, α den Magnetometerausschlag, hervorgebracht durch die Schliessung des das Westonelement enthaltenden Stromkreises, β den Magnetometerausschlag, bewirkt durch die Ablenkung des Magnetes, β_0 diesen Ausschlag, reducirt auf $\alpha = 500$, T die Temperatur, welche an einem in der Nähe des Ablenkungsstatives aufgehängten Thermometer abgelesen wurde.

Tabelle I.
Magnet 00,10.

Nr.	Dat.	T	α	β	β_0
1	3. II.	15,8	500,4	798,5	797,9
2	4. II.	17,8	500,3	796,8	796,3
3	6. II.	17,0	500,6	796,9	795,9
4	10. II.	16,0	500,0	796,4	796,4
5	17. II.	16,0	500,1	796,2	796,0
6	3. III.	15,8	499,9	795,6	795,7
7	17. III.	17,2	499,8	794,9	795,2
8	31. III.	16,0	500,8	798,2	796,9
9	5. IV.	15,8	502,2	798,4	794,9
10	22. IV.	16,0	500,9	796,8	795,4
11	11. V.	15,4	500,9	796,7	795,8
12	24. V.	16,2	503,6	801,0	795,2
13	22. VI.	19,0	504,4	801,8	794,7

Tabelle II.
Magnet 45,6.

Nr.	Dat.	T	α	β	β_0
1	7. II.	17,4	500,9	345,0	344,4
2	8. II.	17,0	500,6	347,6	347,2
3	9. II.	17,4	500,0	347,4	347,4
4	10. II.	17,2	500,0	347,5	347,5
5	17. II.	16,0	500,1	348,1	348,0
6	3. III.	15,0	500,0	348,4	348,4
7	31. III.	16,0	500,8	349,6	349,0
8	5. IV.	15,8	502,2	350,0	348,5
9	22. IV.	16,0	500,9	349,0	348,4
10	11. V.	15,4	500,9	349,1	348,5
11	24. V.	16,2	503,6	350,9	348,4
12	22. VI.	19,0	504,4	351,1	348,0

Tabelle III.

Magnet Alpha.

Nr.	Dat.	T	α	β	β_0
1	8. II.	18,4	500,6	340,7	340,3
2	9. II.	17,4	500,1	341,3	341,2
3	10. II.	17,2	500,0	341,1	341,1
4	17. II.	16,0	500,1	341,5	341,4
5	3. III.	15,8	500,0	341,5	341,5
6	17. III.	17,2	499,8	341,3	341,4
7	31. III.	16,0	500,8	342,8	342,2
8	5. IV.	15,8	502,2	343,1	341,5
9	22. IV.	16,0	500,9	342,0	341,4
10	11. V.	15,4	500,9	342,0	341,4
11	24. V.	16,2	503,6	344,0	341,4
12	22. VI.	19,0	504,4	344,2	341,2

Wie man aus den Tabellen ersieht, ist eine verändernde Wirkung der Büchse auf das Moment im Anfang der Beobachtungen ganz deutlich zu constatiren; bei „00,10“ hat es im Verlaufe der ersten Tage ganz deutlich abgenommen, während bei „45,6“ und „Alpha“ eine kleine Zunahme zu verzeichnen ist. Ob diese Zunahme bez. Abnahme in einer Polarität der Büchse und entsprechender Orientirung der Magnetpole gegen dieselbe ihren Grund hat, kann man nicht entscheiden, da im ganzen Verlaufe der Beobachtung auf eine besondere Orientirung in dieser Richtung nicht geachtet wurde.

Nach einigen Tagen kommt die Aenderung des Momentes zur Ruhe und der Scalenausschlag β_0 bleibt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler constant, sodass man im Verlaufe von Monaten kaum eine merkliche Aenderung mit Sicherheit verzeichnen kann.

Um den Schutz gegen Erschütterungen zu erproben, habe ich in eine Büchse Nr. IV von gleicher Grösse wie Nr. I einen runden Magnet von 10 cm Länge und 6 mm Dicke gelegt und dann die Büchse samt dem Magnet aus 1 m Höhe auf eine Marmorplatte fallen lassen. Der Magnet gab vor dem Fallen einen Magnetometerausschlag von 923,7 Scalenteilen; nach einmaligem Fallen 924,0 und nach zehnmaligem Fallen 923,5 Scalenteile. Man kann danach sagen, dass ihn die weiche Lagerung in der Büchse vor Erschütterungen sehr gut schützt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass Eisenbüchsen im Rahmen der praktisch vorkommenden Verhältnisse sich sehr gut zur Aufbewahrung von Normalmagneten eignen. Da es aber an und für sich interessant ist, die Schutzwirkung einer solchen Büchse gegen ein äusseres Feld überhaupt kennen zu lernen, habe ich mit der soeben erwähnten Büchse noch einige weitere Versuche in folgender Art gemacht.

Auf ein Glasrohr wurde eine kleine Inductionsspule von 9 cm Länge, 0,9 cm äusserem Durchmesser und ca. 300 Windungen gewickelt und die Induction in derselben bestimmt einmal wenn sie frei, und dann wenn sie in der Büchse befindlich der Wirkung eines bestimmten magnetischen Feldes ausgesetzt wurde. Im zweiten Falle wurden die Zuleitungsdrähte zur Inductionsspule durch eine kleine Oeffnung in der Mantelfläche der Büchse geführt. Das benutzte Feld wurde mittels einer stromdurchflossenen grossen Spule von 19 cm Länge, 9 cm äusserem, 5 cm innerem Durchmesser und 22,1 Windungen pro Längeneinheit hergestellt.

Als die Inductionsspule ungeschützt in der Feldspule lag, gab das Galvanometer beim Oeffnen oder Schliessen des Feldstromes einen Inductions ausschlag α von 87,7 Sct. bei der Feldstärke $H = 285$ abs. Einh. und $\alpha = 22,2$ bei $H = 72,3$. Der Ausschlag ist in diesem Falle proportional der Feldstärke, wie er auch sein soll.

Unter dem Schutze der Büchse wurden jedoch folgende Galvanometerausschläge erhalten:

Bei $H = 16$ abs. Einh.	$\alpha = 0,3$
„ $H = 44$ „ „	$\alpha = 0,4$
„ $H = 83$ „ „	$\alpha = 0,5$
„ $H = 139$ „ „	$\alpha = 1,1$
„ $H = 206$ „ „	$\alpha = 17,0$
„ $H = 356$ „ „	$\alpha = 46,4$

Die Ausschläge bei den niederen Feldstärken sind etwa 20—40 mal kleiner als die der ungeschützten Spule. Uebrigens sind die kleinen bei den vier ersten Feldstärken erhaltenen Ausschläge wahrscheinlich einer anderen Ursache als der Induction in der Spule zuzuschreiben; insbesondere dürfte hier der Einfluss der Einführungsstelle bemerkbar sein. Von $H = 139$ an beginnt der Schutz der Büchse rasch nach-

zulassen; bei dieser Feldstärke aber ist die Magnetisirungsintensität der Büchse schon nahe am Maximum, wie aus dem folgenden Versuche hervorgeht. Um die Büchse wurden einige Drahtwindungen gelegt und aus dem Vergleiche mit einer Aichspule und mit Hülfe des schon früher benutzten ballistischen Galvanometers die Induction B im Büchseneisen bei verschiedenen Feldstärken bestimmt.¹⁾ Es ergaben sich die folgenden Werte:

$H = 17$ abs. Einh.	$B = 1140$
$H = 44$ „ „	$B = 3150$
$H = 88$ „ „	$B = 6100$
$H = 126$ „ „	$B = 9050$
$H = 217$ „ „	$B = 14450$
$H = 273$ „ „	$B = 16300$
$H = 361$ „ „	$B = 18300$

Die magnetische Schutz- oder Schirmwirkung wird bekanntlich auch bei Galvanometern häufig angewendet und H. du Bois²⁾ hat diesen Fall für Hohlzylinder und kleine Feldstärken theoretisch und experimentell behandelt. Er findet ein Schutzverhältnis von der Ordnung 10 bis 20, welches im Falle einer allseits geschlossenen Büchse wie der hier verwendeten und bei mittleren Feldstärken auch ungefähr vorhanden ist.

Es wäre aber doch vielleicht verfehlt, aus den Versuchen mit der Inductionsspule allein die Schutzwirkung der Büchse für einen in ihr eingeschlossenen Magnet oder Eisenstab zu beurteilen. Ich habe daher in dem Innern der kleinen Inductionsspule einen weichen Eisenstab von 11 cm Länge und 4 mm Dicke befestigt und die früheren Versuche wiederholt. Ich bekam jetzt folgende Ausschläge:

Inductionsspule mit Eisenstab:

	frei	geschützt
$H = 0,25$	$\alpha = 2,1$	$\alpha = 0,7$
$H = 1,0$	$\alpha = 11,6$	$\alpha = 2,4$
$H = 2,0$	$\alpha = 28,2$	$\alpha = 4,4$
$H = 4,7$	$\alpha = 76,0$	$\alpha = 7,1$
$H = 26,7$	$\alpha = 526,0$	$\alpha = 18,5$
$H = 83,4$	$\alpha = 1192,0$	$\alpha = 39,0$
$H = 145,0$	$\alpha = 1344,0$	$\alpha = 98,5$
$H = 278,0$		$\alpha = 1014,5$

1) Der Eisenquerschnitt der Büchse war gleich $2,16 \text{ cm}^2$.

2) H. du Bois, Wied. Ann. 65. p. 1. 1898.

Aus diesen Daten lässt sich das Schutzverhältnis mit Rücksicht auf die veränderliche Permeabilität des Eisens schwer bestimmen; man kann aber doch so viel sagen, dass es gewiss grösser als 3 ist. Danach ist die Schutzwirkung bei der hier getroffenen Anordnung der Büchsen zwar durchaus nicht so gross, als man erwarten würde, immerhin aber ist sie eine derartige, dass man auch bei Anwendung selbst einer einzigen Büchse bezüglich des Schutzes von Normalmagneten gegen äussere Felder bedeutende Vorteile erzielen kann. Die Schutzwirkung könnte bedeutend gesteigert werden, wenn man mehrere ineinander geschachtelte Eisenbüchsen anwenden würde, wie dies für Galvanometer auch schon vorgeschlagen wurde.

Jedenfalls lehrt die vorliegende Untersuchung, dass Eisenbüchsen mit grossem Vorteile zur Aufbewahrung und zum Transporte von Normalmagneten verwendet werden können.

Innsbruck, Universität, Juni 1901.

(Eingegangen 3. Juli 1901.)

14. *Beiträge zur Kenntnis des Magnetisirungsvorganges I. Ueber Härtungsnachwirkungen;*
von Ignaz Klemenčič.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die festen Körper nach starken Deformationen oder nach hochgradiger Erwärmung einen Nachwirkungsprocess durchmachen, indem ihre Molecüle oder Molecülgruppen noch lange Zeit danach Umlagerungen erfahren und oft erst nach Jahren eine gewisse Ruhelage erreichen. Ich erinnere in dieser Beziehung an das Phänomen der elastischen Nachwirkung, an die zeitlichen Aenderungen der Inductionsfähigkeit des Eisens, an die Widerstandsänderungen von Drähten, an die Erscheinung der Nullpunktsdepressionen bei Thermometern etc. Solche Umlagerungen üben auf die physikalischen Eigenschaften des Körpers, nicht aber auf sein chemisches Verhalten einen grossen Einfluss aus, sodass der Physiker in vielen Fällen für die Körper unterschiedliche Merkmale finden kann, in welchen chemische Methoden absolute Gleichheit ergeben. Manchmal könnte man aus dem physikalischen Verhalten eines Körpers geradezu seine Vergangenheit offenbaren bez. das Datum irgend einer durchgemachten Katastrophe feststellen. Im allgemeinen kann man sagen, dass die Körper im festen Zustande hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften ausserordentlich unbeständig sind. In dieser Beziehung scheinen mir die im Folgenden behandelten Härtungsnachwirkungen besonders charakteristisch zu sein.

Meine früheren Beobachtungen über die Constanz permanenter Magnete¹⁾ haben ergeben, dass die zeitliche Abnahme

1) J. Klemenčič, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 100. p. 242 u. 827. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 316. 1901. Auch Strouhal und Barus (Wied. Ann. 20. p. 662. 1888) haben in ihrer bekannten,

des magnetischen Momentes auf zwei Ursachen zurückzuführen ist; erstens auf Structuränderungen oder Umlagerungen, welche sich als Nachwirkungen der vorausgegangenen Härtung ergeben und die man als Härtungsnachwirkungen bezeichnen kann, und zweitens auf die durch die Magnetisirung hervorgerufenen Deformationsnachwirkungen, die man Magnetisirungsnachwirkungen nennen kan. Diese letzteren sind nur bei einem frisch magnetisirten, aber schon lange vorher gehärteten Stabe rein zu beobachten.

Um den Einfluss der Härtungsnachwirkungen auf das Verhalten eines Magnetstabes zu untersuchen, muss man ihn möglichst bald nach der Härtung magnetisiren und dann einige Zeit hindurch sein Moment beobachten.¹⁾

Zu diesem Zwecke wurden Silberstahlstäbe von verschiedenen Dimensionen in einem Kohlenfeuer nahe bis zur Weissglut erhitzt und dann in Wasser abgeschreckt. Nach der Härtung wurden die Stäbe nach Ablauf einer gewissen Zeit θ im homogenen Felde (600 abs. Einh.) einer stromdurchflossenen Spule (Länge = 50 cm, äusserer Durchmesser = 5 cm, Zahl der Windungen pro 1 cm = 50) magnetisirt.²⁾ Die erste Momentbestimmung konnte 1 Min. nach der Magnetisirung ausgeführt werden. Hierzu diente ein Magnetometer, dessen Nadel durch den Versuchsstab aus der I. Hauptlage abgelenkt wurde.

wertvollen Arbeit die magnetischen Verluste eines Stabes auf zwei Ursachen zurückgeführt. Die erste ist die, welche ich hier als Härtungsnachwirkung bezeichne und worüber ich im Nachfolgenden einige Beobachtungen mittheile, die insofern neu sind, als sie sich auf die Zeit unmittelbar nach der Härtung beziehen und den Ablauf dieser Ursache bei gewöhnlicher Temperatur ins Auge fassen, während Strouhal und Barus den Ablauf der Nachwirkungen bei erhöhter Temperatur studirten. Die zweite von Strouhal und Barus angenommene Art des magnetischen Verlustes deckt sich mit der von mir erkannten Ursache nicht insofern, als ich annehme und schon zum Theile bewiesen zu haben glaube, dass Verluste nach Art der magnetischen Nachwirkung selbst bei constanter Temperatur unmittelbar nach der Magnetisirung auftreten und eine gewisse, allerdings ziemlich kurze Zeit andauern können.

1) Eine vorläufige Mittheilung über diesen Gegenstand ist in den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 110. 1901 veröffentlicht worden.

2) Magnetisirungsdauer = 4 Sec.

Durch eine passende Einrichtung des Ablenkungsstativs war bewirkt, dass der Versuchsstab, selbst bei mehrmaligem Wechsel seiner Lage, immer wieder an dieselbe Stelle gegenüber der Magnetometernadel gebracht werden konnte. Bei länger währenden Beobachtungen und wenn es sich um eine weitergehende Genauigkeit handelte, musste auf die Aenderungen der Horizontalcomponente Rücksicht genommen werden, was mit Hilfe einer am Magnetometer angebrachten Galvanometerrolle, eines Westonnormalelementes und eines Manganinwiderstandes von 20000 Ω geschehen konnte.

In den folgenden Tabellen bedeutet N die Nummer des Stabes, ϑ die Zeit zwischen Härtung und Magnetisierung in Minuten, α den Magnetometerausschlag 1 Min. nach der Magnetisierung; α ist also ein Maass des magnetischen Momentes, φ den Magnetometerausschlag in Procenten von α zur Zeit t , welche am Kopfe der Columnen in Minuten verzeichnet ist und ihren Anfangspunkt im Momente der Magnetisierung hat.

Die Resultate der Tab. I beziehen sich auf Silberstahlstäbe von 6 cm Länge und 6 mm Dicke.

Tabelle I.

N	ϑ^m	α	φ nach $t =$						
			1 ^m	3 ^m	7 ^m	13 ^m	24 ^m	49 ^m	119 ^m
8	0,6	282,8	100	97,4	95,9	94,7	93,4	91,6	88,9
9	1,0	279,0	100	97,5	95,4	94,1	93,0	91,0	88,5
10	2,0	288,3	100	98,6	97,3	96,2	94,8	93,0	90,9
11	5,0	283,4	100	98,9	97,0	96,0	94,6	93,6	91,0
13	10,0	278,5	100	99,5	98,5	97,5	96,3	94,5	92,4
12	20,0	299,7	100	99,9	99,5	99,0	98,6	97,8	95,4
14	60,0	292,4	100	99,9	99,8	99,6	99,4	98,9	97,8

Tab. II bezieht sich ebenfalls auf Silberstahlstäbe von 6 cm Länge und 6 mm Dicke, wobei aber das Intervall ϑ zwischen Härtung und Magnetisierung noch grösser genommen wurde. Die Daten der beiden Tabellen sind in Fig. 1 und 2 in Curven eingetragen. Hierbei beziehen sich die ausgezogenen Curven auf eine Zeitzählung vom Momente der Magnetisierung, die gestrichelten jedoch auf eine Zeitzählung vom Momente der Härtung.

Tabelle II.

Nr. 4.		Nr. 2.		Nr. 3.		Nr. 1.	
$\vartheta = 1^m, \alpha = 301,8$		$\vartheta = 60^m, \alpha = 302,8$		$\vartheta = 360^m, \alpha = 300,7$		$\vartheta = 1440^m, \alpha = 303,9$	
t^m	φ	t^m	φ	t^m	φ	t^m	φ
1	100	1	100	1	100	1	100
3	97,5	3	100	3	100	3	100
7	95,3	7	99,7	7	99,9	7	100
13	94,2	13	99,5	13	99,9	13	100
24	92,5	24	99,2	24	99,8	24	99,9
49	91,0	49	98,5	49	99,7	49	99,8
119	88,2	119	97,3	119	99,3	—	—
360	84,8	360	95,3	260	98,9	—	—
1380	81,1	1320	92,0	1020	97,2	1440	99,0
4260	78,2	4200	89,2	3900	95,1	2820	98,6
8580	76,6	8520	87,4	8220	93,1	7140	97,2

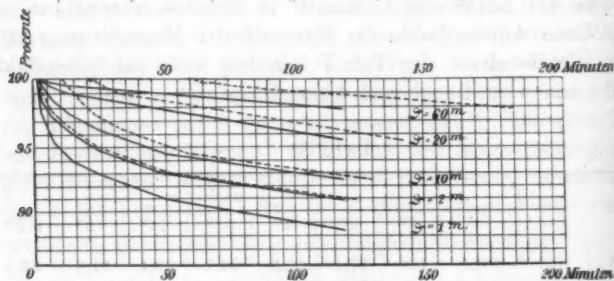


Fig. 1

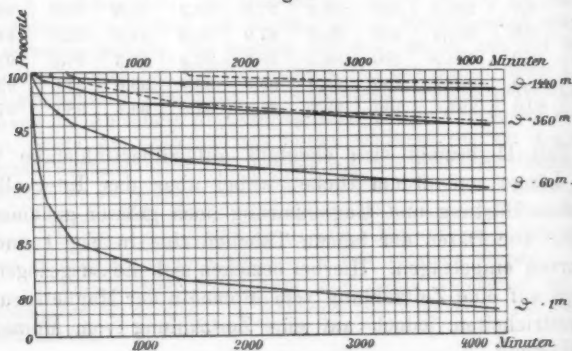


Fig. 2.

Wie man sieht, ist die procentische Abnahme gerechnet vom Momente der Magnetisirung um so geringer, je länger die Zeit ϑ ist, die zwischen Härtung und Magnetisirung verflossen ist. Aus dem Verlaufe geht aber noch weiter hervor, dass die procentische Abnahme in einem gewissen Zeitintervalle in erster Annäherung in allen Fällen gleich gross ausfällt, wenn man dieses Zeitintervall vom Momente der Härtung und nicht vom Momente der Magnetisirung zählt. Während also z. B. die procentische Abnahme des Momentes zwischen der 120. und 140. Min. nach dem Augenblicke der Magnetisirung sehr verschieden ist, je nach der Zeitdifferenz zwischen Härtung und Magnetisirung, ist im Gegensatze hierzu die procentische Momentabnahme zwischen der 120. und 140. Min., gezählt vom Augenblicke der Härtung, von der Zeitdifferenz zwischen Härtung und Magnetisirung in erster Annäherung unabhängig. Danach scheint es also, dass der Ablauf der Härtungsnachwirkungen durch die Magnetisirung nur sehr wenig beeinflusst wird. Bei genauerer Betrachtung der Curven lässt sich jedoch constatiren, dass zu irgend einer Zeit nach der Härtung die Abnahme des Momentes bei der grösseren Zeitdifferenz ϑ etwas langsamer vor sich geht als bei der kleineren. Zudem muss man noch berücksichtigen, dass ein Teil der Momentabnahme auf die später zu behandelnden Magnetisirungsnachwirkungen entfällt, welche im allgemeinen zwar ziemlich klein sind und rasch verlaufen, aber doch immerhin wenigstens in den ersten Tagen nach der Magnetisirung eine raschere Momentabnahme bewirken.¹⁾

Die Härtungsnachwirkungen scheinen darin zu bestehen, dass nach dem Härten eine fortdauernde, zuerst rasch, dann immer langsamer verlaufende moleculare Umlagerung vor sich geht, infolge welcher die durch die Magnetisirung gerichteten Molecularmagnetgruppen desorientirt werden. Es folgt nun aus diesen Beobachtungen, dass die durch die Härtung eingeleiteten molecularen Umlagerungen bei nicht magnetisirten Stäben schneller verlaufen als bei magnetisirten. Infolge dessen wird ein Magnet zu einer bestimmten Zeit nach der Härtung

1) Aehnliche Beobachtungen sind von Fromme für mechanische Erschütterungen gemacht worden (Wied. Ann. 61. p. 55. 1897).

eine um so kleinere Momentabnahme zeigen, je später nach der Härtung er magnetisirt wurde. Der Einfluss der Magnetisirung auf den Ablauf der Härtungsnachwirkungen scheint zwar nicht gross zu sein; er ist aber jedenfalls vorhanden. Nach der Ewing'schen Hypothese über die Magnetisirung, nach welcher die molecularen Magnetgruppen infolge der Magnetisirung in gewissen Lagen gegenseitig festgehalten werden, ist diese Thatsache verständlich und erklärbar; ja sie kann geradezu als eine Stütze dieser Hypothese angesehen werden.

Die bisher angeführten Resultate beziehen sich alle auf 6 cm lange und 6 mm dicke Silberstahlstäbe, also auf das Dimensionsverhältnis 10. Es entsteht die Frage, wie der Verlauf der Härtungsnachwirkungen bei irgend einem anderen Dimensionsverhältnisse ausfällt.

Zu diesem Zwecke habe ich zunächst noch zwei dünnere Stäbe vom Dimensionsverhältnisse 10 untersucht; sie ergaben genau dasselbe Resultat, wie die früheren untersuchten Stäbe (Nr. 9 u. 14, Tab. I) vom gleichen Dimensionsverhältnisse; sodann nahm ich Stäbe vom Dimensionsverhältnisse 25 und 50 bei 4 mm Stabdicke. Der Vorgang der Härtung, Magnetisirung etc. war genau wie früher. Tab. III enthält die Resultate.

Tabelle III.

Stab- Dimension	N	ϑ^m	α	φ nach $t =$						
				1 ^m	3 ^m	7 ^m	18 ^m	24 ^m	49 ^m	119 ^m
Länge = 4 cm	1	1	92,1	100	98,7	97,4	96,3	94,5	92,1	88,8
Dicke = 4 mm	2	60	90,4	100	100,0	100,0	99,9	99,6	98,8	97,7
Länge = 10 cm	1	1	590,7	100	99,0	98,1	97,6	96,7	95,6	93,0
Dicke = 4 mm	2	60	591,0	100	100,0	100,0	99,9	99,8	99,3	98,4
Länge = 20 cm	1	1	1507,0	100	99,4	98,7	98,3	97,8	97,2	96,5
Dicke = 4 mm										

Aus den Daten der Tab. III geht entschieden eine Abhängigkeit vom Dimensionsverhältnisse hervor und zwar in dem Sinne, dass die procentische Abnahme bei den kleineren Dimensionsverhältnissen bedeutender ausfällt als bei den grossen.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass die Härtungsnachwirkungen vom Dimensionsverhältnisse unmittelbar beeinflusst werden; verständlicher scheint die Annahme zu sein, dass die vom Dimensionsverhältnisse abhängigen entmagnetisierenden Kräfte bei der beobachteten Erscheinung eine Rolle spielen; ein Einfluss, der nach den vorangehenden Beobachtungen nicht über- raschend ist.

Es entsteht nun die weitere Frage, ist der Verlauf der Härtungsnachwirkungen unter sonst gleichen Umständen von der Stahlsorte abhängig?

Wie meine früheren Untersuchungen gelehrt haben, be- ruht die im Verlaufe einer längeren Zeit auftretende Abnahme des Momentes permanenter Magnete hauptsächlich auf Här- tungsnachwirkungen; denn die Magnetisierungsnachwirkungen sind nie besonders gross und laufen sehr bald ab. Bei Mag- neten, die nahezu zu gleicher Zeit magnetisirt und deren Moment mehrere Monate hindurch beobachtet wurde, hat sich ergeben, dass die Abnahme bei verschiedenen Stahlsorten ver- schieden ausfällt. Um jedoch in dieser Richtung auch hin- sichtlich der unmittelbar nach der Härtung auftretenden Ver- änderungen einen Aufschluss zu erhalten, habe ich noch drei Magnete „ Bx_1 “, „ Bx_2 “ und „ $B43$ “ aus drei verschiedenen Böhler'schen Wolframstahlsorten untersucht. Bx_1 und Bx_2 waren rund, 6 cm lang, 6 mm dick, $B43$ quadratisch, 6 cm lang, 6 mm Breite. Die Behandlung war wie bei den Stücken der Tab. I und II; $\theta = 1$ Min. bei allen drei Probestücken. Tab. IV enthält die Resultate.

Tabelle IV.

N	α	φ nach t =									
		1 ^m	3 ^m	7 ^m	13 ^m	24 ^m	49 ^m	119 ^m	900 ^m	960 ^m	990 ^m
Bx_1	536,8	100	99,0	97,7	96,3	94,3	91,3	86,6	75,3	—	—
Bx_2	486,7	100	98,7	97,4	96,1	94,5	91,7	87,2	—	—	74,7
$B43$	389,8	100	97,4	95,6	94,3	93,0	91,2	88,8	—	82,5	—

Wenn auch die Härtungstemperatur einen nicht unbe- trächtlichen Einfluss auf den Verlauf der Härtungsnachwir- kungen haben dürfte, so glaube ich doch in dieser Tabelle die schon früher beobachtete Thatsache bestätigt zu finden, dass der Verlauf der Härtungsnachwirkungen und infolge

dessen der Verlauf der Momentabnahme von der Stahlsorte abhängt. Der Versuch ist noch insofern interessant, als er zeigt, dass B_{43} anfangs rascher abnimmt als die anderen beiden Stäbe; erst nach Verlauf der 120. Minute wird die Abnahme bei B_{43} grösser als bei B_{x_1} und B_{x_2} . Nach 2400 Min. war das Moment von B_{x_1} und B_{x_2} auf 70 bez. 69,5 Proc. gesunken, während es bei B_{43} in 8 Tagen (11520^m) nur auf 75,8 herabging. Verschiedene Stahlsorten scheinen danach bei gleicher Behandlung einen für jede Stahlsorte charakteristischen Verlauf der Härtungsnachwirkungen bez. eine infolge derselben auftretende charakteristische Momentabnahme zu haben. Es wäre danach die Beobachtung des magnetischen Verhaltens sofort nach der Härtung die beste und rascheste Prüfungsweise für die magnetische Qualität einer Stahlsorte. Zu diesem Zwecke wäre es freilich notwendig, die zu härtenden Proben immer auf die gleiche jeweilig gewünschte Temperatur bringen zu können; ein Umstand, dessen Berücksichtigung auch bei der weiteren Erforschung der Härtungsnachwirkungen sehr zu empfehlen wäre. Leider ist die Erfüllung dieser Bedingung in einem kleinen physikalischen Institute nicht leicht möglich.

Der grosse Einfluss der Härtungstemperatur auf das magnetische Verhalten des Stahles ist bekannt. Ich habe nun versucht, auch in dieser Richtung einige orientirende Beobachtungen zu machen. Die Beurteilung der Härtungstemperatur konnte nur mit dem Auge geschehen; sie erscheint daher nur beiläufig durch die Bestimmung der Farbe des geglühten Stabes angegeben.

Zuerst wurde ein Silberstahl von 6 cm Länge und 6 mm Dicke in ungehärtetem Zustande untersucht und folgende Werte des Magnetometerausschlages α gefunden:

$t =$	1 ^m	3 ^m	7 ^m	13 ^m	28 ^m	48 ^m	111 ^m	308 ^m
$\alpha =$	45,8	45,9	45,8	45,8	45,6	45,8	45,5	45,5

Hier ist vielleicht eine kleine Magnetisirungsnachwirkung zu beobachten, sonst nichts.

Ein gleicher Stab wurde hierauf bis zu schwacher Rotglut erhitzt, in Wasser abgeschreckt, eine Minute nach der Härtung magnetisirt und darauf folgendes gemessen:

$t =$	1 ^m	3 ^m	7 ^m	13 ^m	24 ^m	49 ^m	119 ^m
$\alpha =$	56,6	56,3	56,5	56,5	56,4	56,5	56,9

Es ist interessant, dass nach der Härtung bei dieser Temperatur gar keine Nachwirkung zu constatiren ist. Das geringe permanente Moment überrascht nicht, da es ja bekannt ist, dass für die Herstellung permanenter Magnete eine gewisse Härtungstemperatur überschritten werden muss.

Derselbe Stab wurde sodann zu etwas stärkerer Rotglut erhitzt und behandelt wie vorher; er gab sodann:

$t =$	1 ^m	3 ^m	7 ^m	24 ^m	49 ^m	119 ^m
$\alpha =$	79,8	79,2	78,4	77,6	76,5	75,1

Das Moment hat nur wenig zugenommen, aber die Härtungsnachwirkungen stellen sich schon ganz deutlich ein. Die hier angewendete Härtungstemperatur scheint sich gerade an der kritischen Grenze bewegt zu haben.

Ein weiterer Silberstahlstab von den gleichen Dimensionen wie die vorhergehenden beiden gab nach der Härtung bei schwacher Rotglut wieder für $t=1^m$ $\alpha=55,0$ und für $t=49^m$ $\alpha=54,9$, also keine Abnahme und ein permanentes Moment beinahe wie der ungeglühte Stab; als er sodann bei einer zwischen Rot- und Weissglut liegenden Hitze gehärtet wurde, lieferte er folgendes Resultat:

$t =$	1 ^m	3 ^m	7 ^m	13 ^m	24 ^m	49 ^m
$\alpha =$	304,4	297,3	291,6	287,6	283,7	278,4
$\varphi =$	100	97,7	95,8	94,5	93,2	91,5 Proc.

Moment und Abnahme sind jetzt schon auf der Höhe, wie bei den früher bis zur Weissglut erhitzten Stäben (z. B. Nr. 9 der Tab. I).

Aus diesen Daten geht hervor, dass die für das Auftreten der Härtungsnachwirkungen maassgebende Temperatur mit der für die Herstellung permanenter Magnete erforderlichen Härtungstemperaturgrenze zusammenfällt.

Der Ablauf der Härtungsnachwirkungen kann durch längeres Kochen bei 100° beschleunigt werden.

Es wurden z. B. zwei Silberstahlstäbe von je 10 cm Länge und 6 mm Dicke gleichmässig gehärtet und der eine vor dem Kochen sofort nach der Härtung und der andere erst nach dem Kochen magnetisirt. Die Beobachtung der Momente ergab folgende Magnetometerablenkungen α :

Stab Nr. 1.

Zeit der Härtung: 11. IV. 9^h57^m Vorm.
 „ „ Magnetisirung: 11. IV. 9 58 „
 11. IV. 9^h59^m Vorm. $\alpha = 937,5$.

8 Stunden gekocht.

11. IV. 7 ^h 30 ^m Nachm.	$\alpha = 538,5$	Temp. = 17,0
12. IV. 8 30 Vorm.	$\alpha = 539,0$	„ = 16,0
12. IV. 6 10 Nachm.	$\alpha = 538,6$	„ = 17,4
13. IV. 7 45 Vorm.	$\alpha = 539,0$	„ = 16,0

Stab Nr. 2.

Zeit der Härtung: 11. IV. 10^h5^m Vorm.

8 Stunden gekocht, hierauf magnetisirt: 11. IV. 7^h26 Nachm.

11. IV. 7 ^h 27 ^m Nachm.	$\alpha = 907,5$	Temp. = 17,0
12. IV. 8 30 Vorm.	$\alpha = 905,5$	„ = 16,0
12. IV. 6 10 Nachm.	$\alpha = 904,7$	„ = 17,4
13. IV. 7 45 „	$\alpha = 905,4$	„ = 16,0 ¹⁾

Wie man sieht, ist durch die Beschleunigung der Härtungsnachwirkungen das Moment des Stabes Nr. 1 von 937,5 auf 538,8 gesunken. Andere Magnete zeigten nach dem Auskochen sogar Abnahmen bis auf ein Drittel des ursprünglichen Wertes. Aus den weiteren Daten für Stab Nr. 1 und 2 geht hervor, dass das Moment nach dem Kochen während der Dauer der weiteren Beobachtung constant geblieben ist; nur bei Nr. 2 ist ein kleines Sinken nach der ersten Beobachtung wahrzunehmen und hier scheint eine Magnetisirungsnachwirkung vorzuliegen.

Die Momentänderungen, die man insbesondere bei älteren Stahlsorten in beträchtlicher Grösse oft Jahre hindurch beobachtet, sind hauptsächlich Härtungs- und nicht Magnetisirungsnachwirkungen, und das Verfahren von Strouhal und Barus dient in erster Linie zur Beschleunigung des Ablaufes der Härtungsnachwirkungen.

Sind nun die Umlagerungen bez. Aenderungen der Molecularstructur nach der Härtung dieselben, ob sie bei gewöhnlicher Temperatur oder ob sie bei 100° verlaufen?

Versuche, welche vorläufig in dieser Richtung angestellt wurden, konnten mit Sicherheit keinen Unterschied im Ver-

1) Es muss erwähnt werden, dass die Schwankungen der Horizontalcomponente hierbei berücksichtigt wurden.

laufe der Nachwirkungen in den beiden Fällen erkennen lassen. Der Unterschied würde danach nur in der Raschheit des Ablaufes liegen, doch ist nicht ausgeschlossen, dass eingehendere Versuche, die sich etwa auf die Beobachtung des elektrischen Widerstandes beziehen, doch einen Unterschied ergeben würden.

Bei allen diesen Beobachtungen ist auf die der Magnetisierung folgenden Nachwirkungen, welche eigentlich auch als magnetische Nachwirkung bezeichnet werden können, keine Rücksicht genommen worden. Solche sind, wie diesbezügliche Messungen ergeben haben, jedenfalls vorhanden; allein sie sind ziemlich klein und laufen sehr bald ab. Genauere Resultate über dieselben sollen durch eine weitere Untersuchung festgestellt werden.

Wie man aus dem Vorstehenden ersieht, befindet sich ein Stahlstab nach seiner Härtung in keiner molecularen Ruhelage. Es treten in ihm Umlagerungen auf, welche anfangs schnell, dann immer langsamer verlaufen und infolge welcher die durch ein Magnetfeld gerichteten Molecularmagnete oder Molecularmagnetgruppen eine Desorientirung, welche eine Abnahme des magnetischen Momentes zur Folge hat, zeigen. Diese Umlagerungen, die wir als Härtungsnachwirkungen bezeichnet haben, sind die hauptsächlichste oft jahrelang dauernde Ursache für die zeitliche Abnahme des Momentes permanenter Magnete.

Man kann sich mit Recht die Frage vorlegen, inwiefern durch diese Umlagerungen oder durch den Ablauf der Härtungsnachwirkungen andere physikalische Eigenschaften verändert werden. In erster Linie kann man hierbei an eine Aenderung des specifischen Leitungswiderstandes denken, sodann wäre auch eine Aenderung der specifischen Wärme nicht unmöglich. Die Untersuchung des Einflusses auf die specifische Wärme wäre insbesondere mit Rücksicht auf die Aenderungen der physikalischen Eigenschaften, welche der Stahl beim Durchgang durch die kritische Temperatur erfährt und mit Rücksicht auf die neueren Ansichten über die Bedeutung dieser Thatsache für die Magnetisierung äusserst interessant.

Innsbruck, Universität, Juni 1901.

(Eingegangen 3. Juli 1901.)

15. *Kritisches zur schwarzen Strahlung;
von O. Lummer und E. Pringsheim.*

I. Schon in unseren ersten spectrobolometrischen Arbeiten¹⁾ haben wir systematische Abweichungen zwischen den für die schwarze Strahlung beobachteten Energiecurven und der Wien'schen Spectralgleichung gefunden, ohne jedoch die Frage zu entscheiden, ob die Gleichung auf Grund dieser Abweichungen zu verwerfen sei.

Erst in der Arbeit über die Strahlung des schwarzen Körpers für *lange* Wellen²⁾ konnten wir mit Sicherheit aussagen, dass die Wien'sche Spectralgleichung *kein allgemeines gültiges* Naturgesetz darstellt. Dieses experimentelle Resultat stand im Widerspruch mit den Versuchen von F. Paschen³⁾ und den Theorien von W. Wien⁴⁾ und M. Planck⁵⁾, welche auf ganz verschiedenem Wege die Wien'sche Spectralgleichung hergeleitet hatten.

a) Was die Wien'sche Herleitung betrifft, so kann sie, abgesehen von den Einwänden, die gegen sie erhoben worden sind⁶⁾, schon deshalb keine Widerlegung *experimenteller* Re-

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1. p. 23—41 und p. 215—235. 1899.

2) l. c. 2. p. 163—180. 1900.

3) F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 405—420 und p. 959—976. 1899.

4) W. Wien, Wied. Ann. 58. p. 662—669. 1896.

5) M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 440—480. 1899; Ann d. Phys. 1. p. 69—122 und p. 719—737. 1900.

6) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1. p. 29 ff. 1899; O. Lummer u. E. Jahnke, Ann. d. Phys. 3. p. 283—297. 1900; O. Lummer, Rapports présentés au Congrès Intern. de phys. 2. p. 41—99. Paris, Gauthier-Villars, 1900; E. Jahnke, O. Lummer u. E. Pringsheim, Ann. d. Phys. 4. p. 225—230. 1901.

Ueber diese ausführliche Kritik geht Hr. Wien (Ann. d. Phys. 4. p. 424. 1901) mit folgenden Worten hinweg: „Von den Herren Jahnke, Lummer und Pringsheim ist soeben eine Entgegnung auf meine letzten Ausführungen erschienen, in der im wesentlichen die früheren

sultate bilden, weil sie auf kinetischen Hypothesen beruht, welche anderweitig nicht gestützt werden.

b) Die Planck'sche Theorie leitete die Wien'sche Spectralgleichung auf elektromagnetischer und thermodynamischer Grundlage ab. Nach ihr hatte es den Anschein, als ob unsere Versuche gegen die Consequenzen der elektromagnetischen Lichttheorie, ja sogar gegen den zweiten Hauptsatz verstießen. Auch diese Schwierigkeit ist beseitigt, da Hr. Planck¹⁾ selbst die Wien'sche Gleichung

$$(1) \quad E = C \lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}}$$

auf Grund unserer Versuche durch die folgende ersetzte:

$$(2) \quad E = C \lambda^{-5} \left[e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1 \right]^{-1}.$$

Im Gegensatz zur ersteren Gleichung führt die Planck'sche zu dem Grenzfall:

$$(3) \quad [\lim E = \text{const. } T]_{T=\infty}.$$

Zu der gleichen Folgerung wird man bei Extrapolation der Gleichung:

$$(4) \quad \begin{cases} E = C \lambda^{-4} T e^{-\frac{c}{(\lambda T)^v}} \\ 1,3 > v > 1,2, \end{cases}$$

geführt, welche von allen speciellen Formen der allgemeinen, von Hrn. Jahnke²⁾ mit einem von uns aufgestellten Gleichung

Behauptungen wiederholt werden. Ich halte es daher für unnötig, noch einmal darauf einzugehen.“

Hierdurch wird der Anschein erweckt, als ob die erwähnten letzten Ausführungen Wien's (Ann d. Phys. 3. p. 530—539. 1900), die von uns gegen seine Herleitung erhobenen Einwendungen entkräftet und wir uns in unserer Kritik auf eine blosser Wiederholung unserer Einwände beschränkt hätten.

Der Sachverhalt ist ein anderer.

Unsere Kritik enthält nicht nur eine Wiederholung unserer früheren Behauptungen, um sie in vollem Umfange aufrecht zu erhalten, sondern sie widerlegt, und das ist ihr wesentlicher Zweck, auch die von Wien gegen unsere Einwände gerichteten Ausführungen.

1) M. Planck, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 2. p. 202 bis 204. 1900.

2) O. Lummer u. E. Jahnke, Ann. d. Phys. 3. p. 283—297. 1900.

unsere Versuche zwischen 2μ und 18μ am besten darstellt. Die Folgerung (3) wurde ausserordentlich wahrscheinlich gemacht durch die Form der Isochromaten, welche Rubens und Kurlbaum¹⁾ für einige lange Wellen (Reststrahlen von Steinsalz, Sylvin und Quarz) beobachtet haben. Diese Versuche sind unvereinbar mit der Wien'schen Gleichung (1), werden durch die Planck'sche Gleichung (2) gut dargestellt, eher noch besser durch unsere empirische Gleichung (4).

c) Diese Harmonie wurde allein noch gestört durch die Resultate Paschen's²⁾, nach denen die schwarze Strahlung auf dem ganzen untersuchten Gebiet und bis zu den höchsten Temperaturen durch die Wien'sche Gleichung gut dargestellt wird, auch da, wo nach unseren Versuchen Abweichungen von 20 und mehr Procent zu erwarten gewesen wären. Solange sich unsere Versuche auf ein kleineres Wellenlängengebiet erstreckten als die von Paschen, konnte man im Zweifel sein, auf welcher Seite die Wahrheit liege, zumal seine Resultate sich im Einklang mit der Theorie befanden.

Nachdem wir aber durch Ausdehnung unserer Versuche auf das Wellenlängengebiet von 12μ bis 18μ Abweichungen von der Wien'schen Gleichung bis 50 Proc. erhalten hatten, war erwiesen, dass die Paschen'schen Versuche fehlerhaft seien.

Dieser schwer wiegende Widerspruch ist jetzt ebenfalls beseitigt durch die neueste Publication von Paschen³⁾, in der gleichfalls starke Abweichungen von der Gleichung (1) mitgeteilt werden. Dadurch nimmt Paschen das wesentliche Resultat seiner Publication „Ueber die Verteilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers bei höheren Temperaturen“ zurück, welche sich durch die genaue Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie auszeichnete.

Obwohl somit der Widerspruch gegen unsere Resultate beseitigt ist, sehen wir uns aus verschiedenen Gründen veranlasst, näher auf die Paschen'schen Arbeiten einzugehen.

1) H. Rubens u. F. Kurlbaum, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 929—941. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 649—666. 1901.

2) F. Paschen, l. c.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. 4. p. 277—298. 1901.

Erstens glaubt Paschen, wie früher die allgemeine Gültigkeit der Wien'schen Spectralgleichung, so jetzt diejenige der Planck'schen Gleichung erwiesen zu haben, während wir der Meinung sind, dass seine neuesten Versuche nichts Neues zur Kenntniss der schwarzen Strahlung beitragen.

Zweitens übt Paschen an unserer Arbeit eine Kritik, die uns unberechtigt erscheint und schiebt uns Schlüsse unter, die wir nicht gezogen haben.

Drittens scheint uns die Darstellung geeignet, dem Leser eine falsche Vorstellung über die historische Entwicklung unserer heutigen Kenntniss von der schwarzen Strahlung zu geben.

II. *Historisches.* Wir wenden uns zunächst kurz gegen die Einleitung Paschen's; in ihr wird der Eindruck erweckt, als ob unsere Versuche am schwarzen Körper erst eingegriffen hätten, nachdem Paschen das gleiche Gebiet seit langem bearbeitet und im wesentlichen erschöpft hatte. So wird der Beginn der Paschen'schen Versuche über die schwarze Strahlung bis in das Jahr 1892 zurückdatirt, die Besprechung unserer Arbeiten dagegen eingeleitet durch die Worte: „In letzter Zeit haben die Herren Lummer und Pringsheim denselben Gegenstand bearbeitet.“

Jene Versuche Paschens beziehen sich aber unserer Meinung nach gar nicht auf denselben Gegenstand, da sie aus Strahlungsmessungen an *nichtschwarzen* Körpern auf indirectem Wege die Gesetze der schwarzen Strahlung erschliessen wollen, während wir direct die schwarze Strahlung experimentell untersucht haben. Uebrigens sind die Resultate dieser Versuche im Auszug erst 1895, ausführlich aber sogar erst im Jahre 1896 und 1897 publicirt worden, also nachdem die schwarze Strahlung durch W. Wien und O. Lummer¹⁾ 1895 dem Experiment zugänglich gemacht worden war.

1) W. Wien u. O. Lummer, Wied. Ann. 56. p. 451—456. 1895. In dieser Arbeit „Methode zur Prüfung der Strahlungsgesetze absolut schwarzer Körper“ ist die Methode zur Verwirklichung der schwarzen Strahlung gemäss der Kirchhoff'schen Definition ausführlich beschrieben. Gleichzeitig ist auch das umgekehrte Princip zur Verwirklichung eines absolut schwarzen Strahlungsmessers angegeben. Ferner enthält die Arbeit ein vollständiges Programm der mit dem schwarzen Körper beab-

Von dieser Zeit datiren unsere Versuche, die als eine Ausführung des in jener Arbeit mitgetheilten Programms zu betrachten sind. Demgemäss begannen wir mit der Untersuchung des Fundamentalgesetzes der schwarzen Strahlung und konnten im Jahre 1897 das Resultat mittheilen, dass die von gleichtemperirten Hohlräumen ausgesandte Strahlung dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetze gehorcht.

Unsere ersten Resultate über die schwarze Strahlung, welche von Paschen nicht erwähnt werden, fallen also in das gleiche Jahr, in welchem Paschen sich noch bemühte, aus Versuchen an *nichtschwarzen* Körpern indirecte Schlüsse auf die Gesetze der *schwarzen* Strahlung zu ziehen.

Abgesehen von der Unsicherheit, welche derartigen Schlüssen anhaftet, ist auch die experimentelle Grundlage nicht geeignet, die für die schwarze Strahlung gezogenen Folgerungen zu stützen. Denn die Versuche sind mit so grossen Unvollkommenheiten behaftet, dass die für die einzelnen *nichtschwarzen* Körper daraus hergeleiteten Resultate nicht als deren wahre Gesetze gelten können. Auch die vollkommene Bestätigung, welche Paschen für einige seiner spectrobolometrischen Resultate durch directe Messung der Gesamtstrahlung erhält, kann nicht als Beweis für deren Richtigkeit angesehen werden. So findet Paschen aus den spectrobolometrischen Versuchen, dass die Gesamtstrahlung des blanken Platins mit der 5,432^{ten} Potenz der absoluten Temperatur fortschreitet, während die directe Messung die Potenz 5,425 ergeben hatte. In Wirklichkeit dagegen wächst in dem untersuchten Temperaturintervall die Gesamtstrahlung mit der 5,0^{ten} Potenz. Ferner hatte Paschen für Lampenruss gefunden, dass die Gesamtstrahlung zur 4,532^{ten} Potenz fortschreitet, während in Wahrheit Russ, wenigstens in genügend dicken Schichten, dem Stefan'schen Gesetze fast vollkommen folgt. Auch hier findet Paschen wieder fast genau dieselbe Potenz (4,528) durch die indirecte, spectrobolometrische Methode und sagt: „Die Uebereinstim-

sichtigten Untersuchungen: 1. Messung der Gesamtstrahlung (Prüfung des Stefan-Boltzmann'schen Gesetzes), 2. Messung der Lichtstrahlung in den verschiedenen Spectralregionen mittels des Spectralphotometers, 3. Messung der Energieverteilung als Function der Temperatur und Prüfung des von Wien theoretisch hergeleiteten Verschiebungsgesetzes.

mung dieser zwei Werte kann kaum einem Zufall zugeschrieben werden.“

Bei beiden Methoden müssen daher Fehler von 40 bis 50 Proc. vorgekommen sein, welche wahrscheinlich der Temperaturbestimmung zuzuschreiben sind.

Selbst wenn aber diese spectrobolometrischen Versuche fehlerfrei wären und im Jahre 1892 nicht nur begonnen, sondern mit allen ihren Resultaten auch schon *veröffentlicht* worden wären, würden sie vom Tage der Verwirklichung der schwarzen Strahlung an für diese nur noch historisches Interesse beanspruchen können. Denn während derartige Versuche bestenfalls hypothetische Schlüsse auf das Verhalten der schwarzen Strahlung erlauben, war durch die Herstellung des schwarzen Körpers die Grundlage für sichere systematische Forschungen geschaffen, durch welche der Wunsch Kirchhoff's, dass die ϵ -Function des schwarzen Körpers auf experimentellem Wege bestimmt werde, sich verwirklichen liess. Ein wesentlicher Fortschritt ist zugleich der durch das Princip gebotene Vorteil, dass die Temperatur der zu messenden Strahlung mit der eines gleich temperirten Hohlraumes identisch und daher sehr genau messbar ist. Dadurch war auch die Hauptfehlerquelle der Paschen'schen Versuche beseitigt. Diese rein experimentelle Verbesserung der Strahlungsmessung ist freilich nicht erreicht bei dem „Paschen'schen“ schwarzen Körper, bei dem das strahlende Platinblech von einer spiegelnden Hülle umgeben ist.

Aber auch die principielle Bedeutung des schwarzen Körpers scheint Hr. Paschen zu unterschätzen. Wenigstens ruft die Einleitung seiner neuesten Arbeit den Eindruck hervor, als ob die Einführung des schwarzen Körpers nichts weiter bedeute, als eine Verbesserung der experimentellen Hilfsmittel. Wir sind anderer Meinung und schätzen die Verwirklichung der schwarzen Strahlung höher ein; wenigstens glauben wir, dass auch mit den sonst besten Hilfsmitteln die schwarze Strahlung nicht gemessen werden kann, wenn sie nicht vorhanden ist.

Rechnet man demnach zu den Versuchen über die schwarze Strahlung nur diejenigen, welche wirklich mit dem schwarzen Körper angestellt sind, so sind unsere Arbeiten nicht nur über die Gesamtstrahlung, sondern auch über die Energieverteilung

im Spectrum des schwarzen Körpers die älteren. Wir können demnach nicht der Ansicht Paschen's beipflichten, dass wir erst in letzter Zeit denselben Gegenstand behandelt haben, mit dem er schon seit 1892 beschäftigt ist, obschon sie die Anerkennung enthält, dass wir trotz der Kürze der Zeit richtige Resultate für die e -Function des Kirchhoff'schen Satzes gefunden haben.

III. *Antikritisches.* Wir wenden uns jetzt gegen die Kritik, welche Paschen an unseren Versuchen geübt hat.

a) Er sagt in seiner neuesten Arbeit¹⁾: „Die Versuche der Herren Lummer und Pringsheim ergaben für keinen Bereich der Temperaturen und Wellenlängen einen völligen Anschluss an Wien's Gesetz, sondern liessen sich durch eine von Hrn. Thiesen angegebene Formel darstellen, welche für kleine Werte von λT einen so erheblich anderen Verlauf hat als Wien's Formel, dass ich infolge dieses Widerspruches mit meinen Beobachtungen auch die Ueberzeugung von der Richtigkeit ihrer Resultate bei grossen Werten von λT nicht gewann etc.“

Schon die graphische Darstellung (vgl. Fig. 1) der Resultate unserer ersten Arbeit zeigt auf dem ganzen Gebiete unserer damaligen Beobachtungen eine gute Uebereinstimmung der beobachteten Curven mit den nach Wien's Spectralgleichung berechneten. In dem Gebiete, in welchem λT kleiner als 3000 ist, erkennt man grössere Abweichungen nur am äussersten Ende des aufsteigenden Astes. Hier aber sind wegen des starken Abfalles der Energiecurve die Beobachtungen sehr schwierig und werden infolge diffuser Strahlung notwendig zu gross ausfallen. Wer wie Paschen die Schwierigkeiten kennt, welche den Messungen gerade an dieser Stelle entgegenstehen, kann billigerweise aus diesen Abweichungen einen Widerspruch zwischen unseren Beobachtungen und der Wien'schen Spectralgleichung nicht construiren; um so weniger als bei der Curvenschaar (Fig. 2) unserer zweiten Serie infolge besserer Versuchsanordnung (u. a. Verminderung der Absorptionen) die Fehler am aufsteigenden Ast verringert sind, während die Abweichungen am absteigenden Ast noch regelmässiger hervortreten.

1) F. Paschen, l. c. p. 278, Anm. 3.

Es muss dem Urteil des Lesers überlassen bleiben, ob man bei der Schwierigkeit solcher Versuche den von uns erreichten Anschluss an die Wien'sche Spectralgleichung auf dem Gebiet ($\lambda T < 3000$), auf welchem diese Gleichung die schwarze Strahlung bis auf 1 Proc. genau wiedergibt, als einen „völligen“ betrachten will oder nicht. Uns genügte diese Uebereinstimmung, um gerade den entgegengesetzten

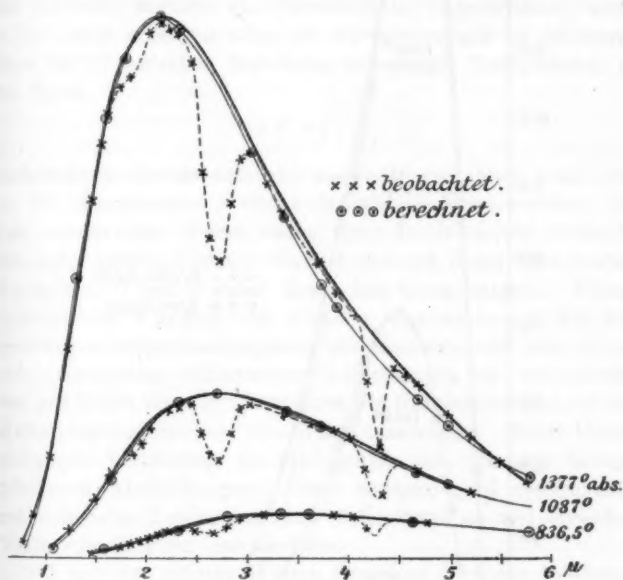


Fig. 1.

Schluss wie Paschen zu ziehen, indem wir in unserer zweiten Arbeit geschrieben haben: „Für niedere Temperaturen hat Hr. F. Paschen die Energieverteilung im Spectrum des schwarzen Körpers gemessen und innerhalb 2—9 μ in vollkommener Uebereinstimmung mit der Wien-Planck'schen Gleichung gefunden . . . Auch unsere Versuche lassen erkennen, dass die Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung um so kleiner wird, je tiefer die Temperatur des strahlenden Körpers ist.“ Wenn Hr. Paschen einen völligeren Anschluss

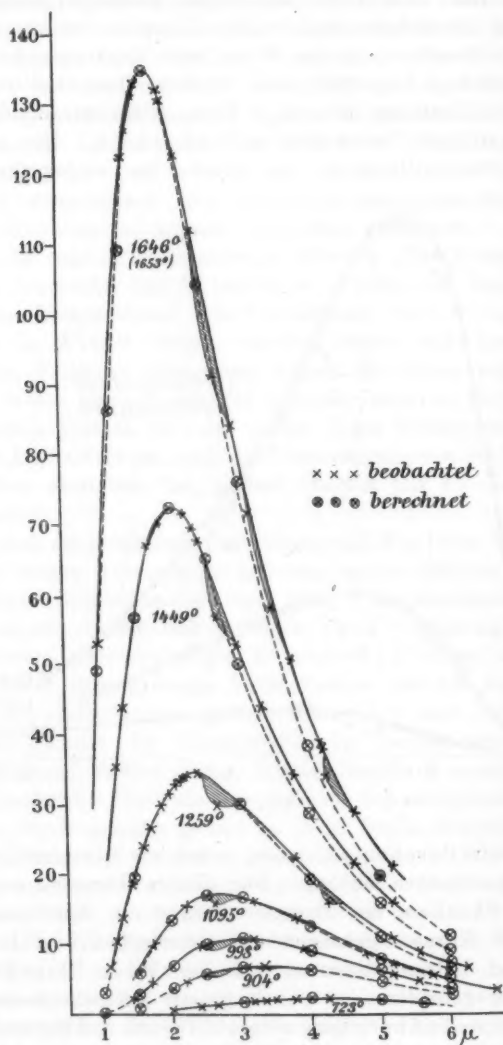


Fig. 2.

erreicht hat, so wird der Wert dieser Uebereinstimmung dadurch herabgedrückt, dass Paschen auch da die Wien'sche Gleichung bestätigt hat, wo thatsächlich Abweichungen von nahe 30 Proc. vorhanden sind.

b) Was die Abweichungen auf dem absteigenden Ast anbetrifft, wo $\lambda \cdot T$ den Wert 3000 überschreitet, so hätten wir vielleicht auch ihnen anfangs keine Bedeutung beigemessen und sie ohne weiteres als Versuchsfehler angesprochen, wenn es uns nicht gelungen wäre, sie als *systematisch* zu erkennen. Nach der Wien'schen Gleichung müssen die Isochromaten in der Form

$$\log E = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

vollkommene Gerade sein und aus jeder von ihnen muss sich für die „Constanten“ C und c der gleiche Wert ergeben. In dem untersuchten Gebiet waren diese Isochromaten thatsächlich nahe gerade Linien, während die aus ihnen berechneten Werte von C und c einen deutlichen Gang zeigten. Dieses systematische Wandern von C und c veranlasste uns, den Abweichungen näher nachzugehen, die Versuche mit dem Flusspatprisma unter verbesserten Bedingungen zu wiederholen und mit Hülfe eines Sylvinprismas die Untersuchungen auf das Wellenlängengebiet von $12-18\mu$ auszudehnen. Beide Untersuchungen bestätigten die Richtigkeit der von uns hervorgehobenen Abweichungen. Diese wachsen ganz systematisch mit steigender Temperatur und Wellenlänge an und erreichen Werte von 50 Proc. und darüber.

c) Aus den citirten Worten Paschen's scheint uns ferner hervorzugehen, dass er die Bedeutung der Thiesen'schen Gleichung als einer rein empirischen erkennt, indem er sie durch Extrapolation sogar auf einem Gebiet in Anspruch nimmt, auf welchem sie durch unsere Versuche gar nicht geprüft werden kann.

Obwohl die Thiesen'sche Formel unsere Flusspatversuche im grossen ganzen besser darstellt, als es die Wien'sche vermag, besonders dort, wo diese die systematischen Abweichungen zeigt und obgleich sie auch noch unsere Versuche mit langen Wellen annähernd richtig wiedergiebt, so waren wir uns doch dessen bewusst, dass sie nur den charakteristi-

schen Verlauf unserer Energiecurven zum Ausdruck brachte, im einzelnen aber ebenfalls Abweichungen zeigte. Dies haben wir deutlich ausgesprochen mit den Worten: „Für die niederen Temperaturen, für welche die Wien'sche Formel noch als Ausdruck unserer Beobachtungen gelten kann, *zeigt nämlich die Thiesen'sche merkliche Abweichungen*, während sie bei den höheren Temperaturen unsere Versuche thatsächlich vollkommen darstellt.“

Wie dem aber auch sei, die Thiesen'sche Gleichung kann überhaupt von Paschen nicht herangezogen werden, um die in seinen Arbeiten niedergelegten Schlüsse zu entschuldigen. Denn diese Gleichung ist erst erschienen, nachdem Paschen die Arbeiten publicirt hatte, in denen er über unsere Resultate einfach hinweggeht¹⁾ und im Gegensatz zu ihnen die vollkommene Gültigkeit der Wien'schen Gleichung ausspricht.

d) Paschen hätte die Beweiskraft schon unserer ersten Resultate anerkannt, wenn wir gezeigt hätten, dass die von uns gefundenen Abweichungen dem Wien'schen Verschiebungsgesetze nicht widersprechen.²⁾ Gewiss hätten wir dies thun können. Uns lag aber vor allem daran, den systematischen Gang der Abweichungen und die Richtigkeit derselben festzustellen. Dies konnte allein durch Experimente, nicht aber durch Heranziehung irgendwelcher Theorie entschieden werden. Die Uebereinstimmung spectrobolometrischer Versuche mit dem Wien'schen Verschiebungsgesetz ist kein Beweis für deren Richtigkeit, denn es giebt unendlich viele Formeln, welche dem Stefan-Boltzmann'schen Gesamtstrahlungsgesetz und dem Wien'schen Verschiebungsgesetz genügen, ohne zugleich die richtige Energieverteilung zu enthalten. So stehen ja auch die fehlerhaften Resultate Paschen's im völligen Einklang mit dem Wien'schen Verschiebungsgesetz.

1) Dies geschieht mit folgender Motivirung: „Eine Vergleichung meiner Resultate mit den von den Herren O. Lummer u. E. Pringsheim veröffentlichten Messungen unterlasse ich, da aus einem Vortrage des Hrn. E. Pringsheim auf der diesjährigen Naturforscherversammlung hervorgeht, dass die Messungen noch fortgesetzt worden sind“. (Vgl. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 18. 1899.)

2) F. Paschen, l. c. p. 287.

Wenn Paschen aber durchaus diesen Nachweis für allein entscheidend hielt, so hätte er sich leicht davon überzeugen können, dass unsere publicirten Resultate dem Verschiebungsgesetz thatsächlich genügen. Denn bei der Darstellung unserer Versuche durch seine Gleichung geht Thiesen gerade davon aus, dass unsere Resultate der Gleichung

$$E = T^5 \psi(\lambda \cdot T)$$

genügen, welche aussagt, dass das Stefan-Boltzmann'sche und das Wien'sche Verschiebungsgesetz erfüllt ist.¹⁾

e) Ein dritter Grund, welcher Paschen veranlasst hat, unsere auch von ihm anfangs gefundenen Abweichungen nicht für voll anzusehen, beruht auf einer Selbsttäuschung. Aus der speciellen von ihm gewählten graphischen Darstellung wird auf die absolute Grösse des untersuchten Gebietes geschlossen.²⁾ Paschen stellt nämlich die Energie E nicht als Function der Wellenlänge λ und der Temperatur T dar, welche Darstellung physikalisch übersichtlicher ist, sondern giebt den Curven den Vorzug, bei denen $\log E$ als Function von $1/T$ oder wie in seiner neuesten Arbeit als Function von $1/\lambda T$ auftritt. Auf dieser Scala erscheint das Gebiet, auf welchem Wien's Gleichung bis auf etwa 1 Proc. richtige Werte liefert ($\lambda \cdot T$ von Null bis etwa 3000), sehr viel grösser als dasjenige, auf welchem diese Gleichung nicht gilt ($\lambda \cdot T$ von 3000 bis Unendlich).

Hierdurch hat sich Paschen nach seiner eigenen Angabe veranlasst gesehen, die Abweichungen deshalb für fehlerhaft zu halten, weil sie sich nur in dem Gebiete bemerkbar machen, welches bei dieser willkürlich gewählten Darstellung als sehr klein erscheint. Auf diese Weise könnte man das Bereich

1) Gegenüber der Darstellung des Hrn. Planck (Ann. d. Phys. 4. p. 559. 1901), „dass das Wien'sche Verschiebungsgesetz das Stefan-Boltzmann'sche Gesetz als specielle Anwendung mit umfasst“, sei bemerkt, dass man zu dem Wien'schen Verschiebungsgesetz sowohl in der von Wien angegebenen (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 55—62. 1893 und Wied. Ann. 52. p. 157. 1894) wie in der obigen, von Thiesen herrührenden Form erst gelangt, wenn man das Stefan-Boltzmann'sche Gesetz voraussetzt.

2) F. Paschen, l. c. p. 278, Anm. 3.

der Ungültigkeit sogar ganz zum Verschwinden bringen, wenigstens auf dem Papier, wenn man die Energie als Function einer genügend hohen Potenz von $1/\lambda T$ darstellte.

f) Ein weiterer Vorwurf gegen unsere Schlüsse könnte noch aus folgenden Worten Paschen's herausgelesen werden: „Daraus, dass in einem gewissen Gebiete grösserer Werte von λT Wien's Gesetz ungültig gefunden wird, kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden, dass es dann auch in einem ganz anderen Gebiete dieser Variablen ungültig sein müsse. Dieser Schluss leidet an demselben Fehler, wie derjenige, dass Wien's Gesetz auch für grosse Werte gelten müsse, wenn es für kleine genau gültig gefunden wird, welchen ich zu ziehen geneigt war.“

Nun ist weder von uns (wie p. 198 ff. erörtert worden ist) noch sonst von Jemand aus den gefundenen Abweichungen von der Wien'schen Spectralgleichung der unerlaubte Schluss gezogen worden, gegen den sich Paschen wendet.

Wir beschränken uns daher auf die Beweisführung, dass Paschen nicht bloss „geneigt“ war, den anderen Trugschluss zu ziehen, dass nämlich die Wien'sche Gleichung auch für grosse Werte von λT gelten müsse, sondern dass er ihn wirklich gezogen hat. Ja, er war von der allgemeinen Gültigkeit der Wien'schen Gleichung so fest überzeugt, dass er weder die von uns gefundenen Abweichungen noch auch die von ihm in demselben Sinne beobachteten Differenzen beachtete, sondern sie Fehlern der Beobachtung zuschrieb und seine Versuchsanordnungen so lange „verbesserte“, bis sie ihm auch bei den hohen Temperaturen und bis zu Wellenlängen von 9μ die Wien'sche Gleichung lieferten. Jetzt sieht Paschen selbst ein, dass die von ihm angebrachten „Verbesserungen“ ihn vom richtigen Wege noch weiter weggeführt haben. Damals aber schrieb er, „ich habe nun nach beiden Methoden (spiegelnder und gleichtemperirter Hohlraum) die Versuchsanordnung allmählich immer mehr verbessert und dabei gefunden, dass jede Verbesserung im Sinne der theoretischen Forderung gewisse Abweichungen der Beobachtungsergebnisse vom Gesetze herabmindert, sodass schliesslich bei beiden Anordnungen Resultate erhalten wurden, welche untereinander völlig übereinstimmen und welche auch mit den bei niederen

Temperaturen gefundenen Ergebnissen genügend im Einklange scheinen. Wenn in den mitzuteilenden Resultaten noch vereinzelt kleine Abweichungen von dem Gesetze vorkommen, so sind dies meistens die Reste grösserer Abweichungen, welche nur beweisen können, dass gewisse Mängel in der Anordnung noch nicht genügend beseitigt sind.“

Paschen fasst die Resultate seiner Untersuchungen in folgender Weise zusammen: „Hiernach dürfte das Wien'sche Gesetz innerhalb des Wellenlängenbereiches $9,2-0,7 \mu$ (nach der gemeinsam mit Hrn. Wanner ausgeführten Untersuchung bis $0,5 \mu$) und innerhalb des Temperaturbereiches 1300 bis 100°C. so gut erwiesen sein, wie es bei den Schwierigkeiten der Versuche möglich scheint.“

Dabei erreichen die Versuche eine solche Uebereinstimmung, dass sie einen glänzenden Erfolg der Experimentirkunst darstellen würden, wenn die Richtigkeit der Resultate annähernd der Genauigkeit entspräche.

IV. *Kritisches.* Wir fragen uns jetzt, ob die neuesten Versuche Paschen's geeignet sind, die von ihm als wahrscheinlich hingestellte Folgerung zu rechtfertigen, dass die Planck'sche Gleichung das wahre Gesetz der schwarzen Strahlung sei.

a) Zunächst heben wir hervor, dass die von Paschen gezogenen Schlüsse auf Versuchen beruhen, bei denen er von vornherein darauf verzichtet und verzichten muss, die Grösse der Energie verschiedener Wellenlängen miteinander zu vergleichen.

Er beschränkt sich darauf, die Isochromaten nur ihrer Form nach zu bestimmen, ohne Rücksicht auf ihre quantitativen Beziehungen zu einander. Die Lösung dieser Aufgabe ist sehr viel leichter als die des vollständigen Problems, welches die Bestimmung der Energie als Function von *Wellenlänge und Temperatur* verlangt. Denn wie wir ausführlich erläutert haben¹⁾, sind die durch die Form der Isochromaten gegebenen Resultate (bei logarithmischer Darstellung auch die Form der Curven selbst) unabhängig von all den Fehlerquellen, welche die Energie für eine Wellenlänge bei allen Temperaturen im gleichen procentualen Verhältnis treffen (Absorption in der

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1. p. 222 ff. 1900.

Luft, selective Eigenschaften der Silberspiegel, des Prismas und des Bolometers). Gerade diese Erkenntnis veranlasste uns, dem systematischen Anwachsen des Exponenten c der Wien'schen Spectralgleichung eine reale Bedeutung zuzuschreiben.

Die blosse Beobachtung der Form von Isochromaten ohne anderweitige Voraussetzungen erlaubt aber nur *negative* Schlüsse auf die Gültigkeit einer Spectralgleichung. Erst wenn man, wie Paschen in seiner neuesten Arbeit, das Stefan-Boltzmann'sche Gesetz und das Wien'sche Verschiebungsgesetz als erwiesen voraussetzt, vermag diese Methode Entscheidendes über die Spectralgleichung auszusagen. Da nun die früheren unrichtigen Versuche Paschen's auch da nicht beweiskräftig sein können, wo sie zufällig zu einer richtigen Folgerung führen, so bleiben als einwandfreie experimentelle Grundlage für diese Voraussetzung nur unsere Versuche bestehen.

b) Die neuen Isochromaten Paschen's, welche der Planck'schen Gleichung vollkommen folgen, sind mit einer Versuchsanordnung gewonnen, bei der die Strahlung eine siebenmalige Reflexion an Silberspiegeln und eine doppelte spectrale Zerlegung erfährt. Diese Versuche hält Paschen für entscheidend auch gegenüber den Resultaten von Controlversuchen mit einfacher spectraler Zerlegung, bei welchen er Energiecurven beobachtet hat, von denen er selbst sagt: „Ich habe nicht den Verlauf erhalten, welcher den Resultaten dieser Arbeit entspricht. Die langwelligen Aeste dieser Energiecurven fallen zwar nicht so steil ab, wie Wien's Curve, sie liegen aber der Wien'schen Curve näher als der Planck'schen.“

Dies abweichende Verhalten der Energiecurven wird auf unbekannte Fehler geschoben: „Dagegen gehen diese Energiecurven in diejenigen des Planck'schen Gesetzes über . . . wenn ich annehme, dass aus einem mir nicht bekannten Grunde bei längeren Wellenlängen die Energie meines Spectrums geschwächt erscheint, sodass die beobachtete Energie bei folgenden Wellenlängen mit den darunter bezeichneten Factoren

λ	3,91	4,59	5,12	6,26	7,74	8,25	8,81
Factor	1,020	1,038	1,050	1,068	1,165	1,195	1,31

multiplcirt werden muss.“

Das heisst aber nichts anderes, als dass in den Energiecurven bei einfacher Zerlegung dieselben Isochromaten enthalten sind, die Paschen bei doppelter Zerlegung thatsächlich beobachtet hat, nämlich die der Planck'schen Gleichung.¹⁾

Hätte Paschen also die mit einfacher Zerlegung erhaltenen Beobachtungen nicht in Form von Energiecurven, sondern als Isochromaten discutirt, so hätte er auch hier ohne weiteres die Planck'sche Gleichung bestätigt gefunden. Damit fällt alles in sich zusammen, was Paschen veranlasst hat, den Versuchen bei doppelter Zerlegung den Vorzug vor denen bei einfacher spectraler Zerlegung zu geben. Beide Anordnungen sind in Bezug auf die Isochromaten einander ebenbürtig.

Aber wir glauben, dass die Versuche bei doppelter Zerlegung ebenfalls Energiecurven liefern würden, welche von der Planck'schen Gleichung abweichen, wenn man die mit dieser complicirten Versuchsanordnung verbundenen selectiven Absorptionen und Reflexionen der Grösse nach kennt. Denn wie sollte diese Anordnung im stande sein, die erheblichen Fehler zu eliminiren, welche den bei einfacher Zerlegung gewonnenen Paschen'schen Isothermen anhaften? Durch die doppelte spectrale Zerlegung wird nur die Verunreinigung des untersuchten Spectrums durch diffuse Strahlung vermindert. Die durch diese Verunreinigung verursachten Fehler aber sind, wie schon erwähnt, nur am äussersten Ende des aufsteigenden Astes der Energiecurven gefährlich, für grössere Werte von $\lambda T'$ (am absteigenden Aste) ist diese Fehlerquelle gering

1) Denn geht man aus von einer Schaar von Energiecurven, welche einer gewissen Spectralgleichung, z. B. der Planck'schen entspricht, so gehört zu ihnen eine ganz gewisse Schaar von Isochromaten, die zu einander in einem bestimmten Intensitätsverhältnisse stehen. Betrachtet man nur den Verlauf der Isochromaten (Gleichung zwischen Energie und Temperatur für eine Wellenlänge), so bleibt dieser ungeändert, wenn man die Schaar von Energiecurven dadurch in eine andere verwandelt, dass man die einer Wellenlänge entsprechenden Ordinaten bei allen Temperaturen mit dem gleichen Factor multiplicirt. Dabei darf dieser Factor von Wellenlänge zu Wellenlänge ganz beliebig variiren. Es tritt dieser Fall z. B. beim Vorhandensein von Absorptionen ein, die für die verschiedenen Wellenlängen verschieden, von der Temperatur aber unabhängig sind.

und ihr Einfluss lässt sich auf experimentellem Wege leicht ermitteln. Da die Hauptaufgabe Paschen's darin bestand, die für grosse Werte von λT von ihm früher gemachten Fehler richtig zu stellen, so ist die Einführung der doppelten Zerlegung für seinen eigentlichen Zweck als eine unnötige Complication zu bezeichnen.

In der That sieht auch Paschen bei der Discussion seiner Versuche den wesentlichen Vorzug seiner neuen Versuchsanordnung nicht in der doppelten Zerlegung, sondern in der veränderten Anordnung des schwarzen Körpers vor dem Spalt und der dadurch ermöglichten Verkleinerung der strahlenden Oeffnung des schwarzen Körpers, welche eine Verbesserung seiner Construction darstellen soll. Die gleiche Anordnung des schwarzen Körpers hätte Hr. Paschen aber auch bei einfacher spectraler Zerlegung wählen können, wenn er sich auch hier auf die blosse Bestimmung der Form der Isochromaten beschränkt hätte.

Auf die Verbesserung der Construction aber wollen wir nicht eingehen, wir meinen, Hr. Paschen hätte nachgerade selbst an der Construction seines elektrisch geglühten „schwarzen“ Körpers irre werden müssen, nachdem es ihm gelungen war, demselben Körper schrittweise durch vermeintliche Verbesserungen die Wien'sche Spectralgleichung abzugewinnen, der jetzt nach Anbringung so geringfügiger Aenderungen die Planck'sche Theorie zu stützen vermag.

Wir glauben, dass auch sein mit den neuesten Verbesserungen versehener Strahlungskörper nicht die „schwarze“ Strahlung liefert. Denn soviel aus der Beschreibung ersichtlich ist, sind bei ihm weder die Bedingungen erfüllt, welche notwendig sind, um die Oberfläche des strahlenden Hohlraumes auf eine gleichmässige Temperatur zu bringen, noch sind Kriterien vorhanden, welche eine genaue Beurteilung der Temperaturgleichheit gestatten.

c) Wenn der Strahlungskörper Paschen's kein „schwarzer“ war, so erklären sich seine Resultate sehr einfach und zwanglos. Dass er keine richtigen Energiecurven finden konnte, bedarf dann keiner Erklärung, die Thatsache aber, dass dieser Strahlungskörper dennoch die Planck'schen Isochromaten giebt, ist leicht begreiflich. Denn wir wissen aus Erfahrung, dass

man annähernd richtige, d. h. „schwarze“ Isochromaten selbst mit Strahlungskörpern erhalten kann, welche keine „schwarzen“ Isothermen ergeben, ja sogar starke Abweichungen von den Fundamentalgesetzen der schwarzen Strahlung zeigen.¹⁾ Die mit einem solchen *nichtschwarzen* Körper gewonnenen Isochromaten aber, selbst wenn sie absolut übereinstimmen mit denen der schwarzen Strahlung, können unmöglich über die Gültigkeit einer Spectralgleichung entscheiden.

Man braucht daher zur Erklärung der Paschen'schen Resultate seine Zuflucht nicht zu so unwahrscheinlichen Hypothesen zu nehmen, wie Paschen, und auf die Beugung an den Rändern des Spaltes und an den Blenden des Strahlungskörpers Fehler zu schieben, welche den Betrag von 30 Proc. erreichen. Dadurch entfällt für Paschen der Vorwurf, bei allen seinen früheren Versuchen eine bekannte und leicht controlirbare Fehlerquelle von solcher Grösse übersehen zu haben.

d) Nach alledem erübrigt es sich wohl, auf Operationen einzugehen, welche Paschen auf Grund dieser seiner neuesten Versuche sogar an den Resultaten vornimmt, welche er früher nach unserer Meinung mit einwandsfreien schwarzen Körpern, nämlich mit Hohlkugeln in Bädern, bei niederen Temperaturen gewonnen hatte. Freilich sind die so erreichten Aenderungen geringfügiger Natur; der Wert von $\lambda_m T$ geht von 2890 über in 2915 und nähert sich dadurch dem neuerdings von Paschen gefundenen Wert 2920 und damit auch dem unserigen 2940. Gleichzeitig ändern sich dadurch aber auch die damals erhaltenen Energiecurven, welche mit sehr grosser Genauigkeit der Wien'schen Gleichung folgten, ohne jedoch durch die an-

1) Vgl. p. 223 unserer Arbeit (Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. I. 1899), wo steht: „Selbst von der Natur des strahlenden Körpers ist der aus einer isochromatischen Geraden gefundene Wert von c nur insofern abhängig, als sich das Emissionsvermögen des strahlenden Körpers für die betreffende Wellenlänge mit der Temperatur ändert . . . In Uebereinstimmung damit steht das Resultat, dass nicht nur der Gang, sondern auch der Wert von c der früher mitgetheilten Serie II fast der gleiche ist, wie bei den übrigen Serien, obwohl der dabei benutzte Strahlungskörper vom schwarzen abweicht. Bei ihm schreitet die maximale Energie ja nicht zur fünften, sondern zur 5,2^{ten} Potenz der absoluten Temperatur fort.“

gebrachten Correctionen in die Planck'schen Isothermen überzugehen. Was also auf der einen Seite an scheinbarer Genauigkeit gewonnen wird, geht auf der anderen Seite wieder verloren.

V. *Schluss.* Wir glauben hierdurch genügend dargethan zu haben, dass die neueste Arbeit Paschen's nicht als Stütze für die Gültigkeit der Planck'schen Gleichung gelten kann.

Was nun diese Gleichung betrifft, für welche Planck¹⁾ neuerdings auch eine theoretische Begründung gegeben hat, so gebührt ihr der Vorrang vor den anderen bisher aufgestellten Spectralgleichungen, und sie kommt der Wahrheit jedenfalls sehr nahe. Freilich stimmt sie mit den Beobachtungen bei langen Wellen nicht so gut überein wie die rein empirische Formel (4) p. 193, dafür aber hat sie den Vorzug, die Wien'sche Gleichung für kleine Werte von λT als Grenzfall zu enthalten, gerade da, wo nach unseren und den Paschen-Wanner'schen *photometrischen* Versuchen²⁾ die empirische Formel (4) versagt.

Es ist also wesentlich aus theoretischen Gründen von Interesse, festzustellen, ob die kleinen systematischen Abweichungen von der Planck'schen Gleichung, welche sowohl unsere Beobachtungen als die der Herren Rubens und Kurlbaum zeigen, auf Fehlern des Experimentes beruhen.

1) M. Planck, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 2. p. 237 bis 245. 1900; Ann. d. Phys. 4. p. 553—563. 1901; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 544—555. 1901.

2) F. Paschen u. H. Wanner, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 5—11. 1899; H. Wanner, Ann. d. Phys. 2. p. 141—157. 1900; O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 3. p. 36—46. 1901.

(Eingegangen 2. Juli 1901.)

**16. Ein Schwimmerdoppelventil
als einfaches Hilfsmittel im Laboratorium,
um Quecksilber zu heben;
von Benedict Woringer.**

Mehr als je wird es heute in jedem Laboratorium notwendig, Quecksilber um eine beträchtliche Strecke zu heben. Z. B. bei den allerlei Arten von Quecksilberkolbenluftpumpen und den Sprengel'schen Luftpumpen. Viele dieser Pumpen sind in diesen Annalen sowie in den Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft beschrieben worden. Fast alle aber sind derartig, dass sie nicht selbst hergestellt werden können und auch kostspielig sind. Auch bei der Reinigung von Quecksilber mittels Durchlaufenlassen durch die diversen reinigenden Säuren oder Salzlösungen muss dasselbe stets bedeutend höher als der Barometerstand gehoben werden. Dies ist sehr zeitraubend.

Der letzte Umstand veranlasste mich zur Construction eines automatischen Ventiles, mit Hülfe dessen und einer Wasserstrahlpumpe es ohne weiteres Zuthun gelingt, das Quecksilber beliebig hoch zu heben. Für den Hub von 130 cm ist ein solches Ventil erforderlich und für jede weiteren von 65—70 cm wieder je eines.

Nebenstehend giebt Fig. 1 das Ventil in natürlicher Grösse; Fig. 2 stellt den Gebrauch desselben dar, um das Quecksilber etwa 2 m zu heben, um entweder dem Reinigungsapparat oder einer Sprengel'schen Fallröhre zugeführt zu werden.

Zur Erläuterung der Figuren genügen einige Zeilen.

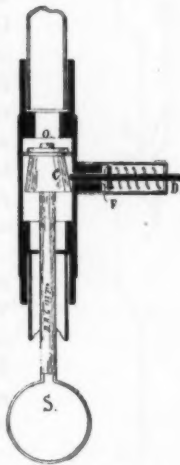


Fig. 1.

S (Fig. 1) ist ein Glaskugelschwimmer; er trägt den Conus C und die darüber befindliche Platte bei O . In jeder der Glasflaschen G_1 und G_2 (Fig. 2) befindet sich ein solcher Schwimmer. V_1 und V_2 sind die beiden Ventile. — Hebt sich der Schwimmer, so drückt der Conus C den Stift CD nach aussen, die Platte F_1 hebt sich ab, freie Verbindung mit der äusseren Luft herstellend. Gleich darauf wird die Oeffnung O geschlossen. — Der Gang ist folgender: Im Gefäss G sammelt sich das zu hebende Quecksilber; die Wasserstrahlpumpe ist bei W (Fig. 2) angeschlossen und in Thätigkeit; dann hebt sich das Quecksilber im Steigrohr S_1 und fliesst in das Gefäss G_1 ; bald erreicht es die Schwimmerkugel des Ventiles V_1 und nun öffnet sich F_1 und Luft dringt hier ein; der Weg O schliesst sich und die eindringende Luft treibt das Quecksilber aus G_1 durch S_2 nach G_2 . Ist alles Quecksilber aus dem Gefäss G_1 entfernt, sodass die untere Oeffnung von S_2 frei ist, so gleicht sich der Druck so aus, dass in O nicht mehr Unterdruck herrscht, somit fällt der Schwimmer in G_1 ; F_1 schliesst sich. Jetzt kann die Wasserstrahlpumpe wieder wirken.

Ist genügend Quecksilber in G_2 , so wird sich auch der hier befindliche Schwimmer des Ventiles V_2 heben, sodass das Quecksilber über S_3 nach A gelangt, um hier in einer geschlossenen Flasche im Vacuum sich anzusammeln, oder nach Durchlaufen des barometerlangen Rohres AB sich im offenen Gefäss B zu sammeln.

Um aus A das Quecksilber zu entnehmen, ist eine Thätigkeit erforderlich: Oeffnen eines Lufteinlasshahnes und eines Quecksilberauslasshahnes, auch das könnte automatisch eingerichtet werden. — Einfacher ist aber die Benutzung von B ; allerdings verliert man dadurch an der disponiblen Höhe.

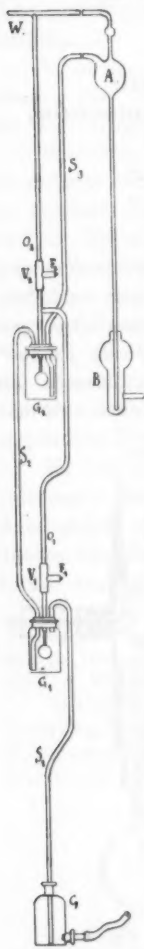


Fig. 2.

Wird unter *B* die bekannte Reinigungsröhre angebracht, in welcher das Quecksilber in feinen Tröpfchen, z. B. durch verdünnte Salpetersäure, fällt, so kann man das Quecksilber die Säure in einer Nacht bis 50 und mehrmal passiren lassen.

Da sich der Apparat ausgezeichnet bewährt hat, glaube ich manchem durch diese Veröffentlichung einen Dienst zu leisten.

Grunewald-Berlin.

(Eingegangen 26. Juni 1901.)

**17. Erwiderung auf die Bemerkungen¹⁾
des Hrn. W. Felgentraeger zu meiner Arbeit:
„Deformation durch Erwärmung als Ursache für
die thermische Veränderung der Empfindlichkeit
von Waagen;“²⁾ von Th. Middel.**

In meiner genannten Arbeit glaube ich einwandsfrei nachgewiesen zu haben, dass durch Verschiedenheiten der Ausdehnungscoefficienten von Ober- und Unterseite eines Waagebalkens die Empfindlichkeit einer Waage in starkem Maasse von der Temperatur abhängig werden kann. In seinen Bemerkungen spricht Hr. W. Felgentraeger die Ansicht aus, dass in dem Falle des Waagebalkens, den die Herren Richarz und Krigar-Menzel bei ihrer Bestimmung der mittleren Dichtigkeit der Erde benutzten, die ungleiche Ausdehnung der Stahlschneiden gegen den Messingbalken jene thermische Veränderung hervorrufe. Dass diese Ursache bei der beobachteten Erscheinung wesentlich mitgewirkt hat, ist von vornherein zuzugeben.

Dagegen überschätzt Hr. Felgentraeger ihre Grösse. Die Spandauer Wägungen zeigen, dass die Empfindlichkeit der Waage bei 12° um etwa 10 Proc. kleiner ist als bei 5° . Hr. Felgentraeger glaubt „fast 8 Proc.“ durch seine Annahme erklären zu können. Damit schießt er aber trotz richtiger Daten doch über das Ziel hinaus, denn die Stahlschneiden, deren Höhe er der Tafel IV der Abhandlung³⁾ richtig

1) W. Felgentraeger, Ann. d. Phys. 5. p. 234. 1901.

2) Th. Middel, Ann. d. Phys. 2. p. 115. 1900.

3) F. Richarz und O. Krigar-Menzel, Anhang zu den Abhandlungen d. Berliner Akademie 1898.

entnommen, stecken bis auf etwa $\frac{1}{3}$ ihrer Höhe in der Bronzemasse festgekeilt und dehnen sich daher beim Erwärmen stärker, mehr ähnlich der Bronze. Eine im entgegengesetzten Sinne übertriebene Betrachtungsweise würde nur die frei herausragenden Stahlteile in Rechnung ziehen und dann nur $\frac{2}{3}$ der „fast 8 Proc.“ finden. Uebrigens sind diese 8 Proc. stark nach oben abgerundet, denn in dem Aufsatz des Hrn. Felgentraeger ist nachzulesen, dass $3,07/40 = 7,68$ Proc. der gemeinte Wert ist. Davon $\frac{2}{3}$ giebt 5,12 Proc. Der wahre Einfluss dieser Störung liegt natürlich zwischen 5,12 Proc. und 7,68 Proc., doch ist wohl schwer zu entscheiden wo. Jedenfalls ist ersichtlich, dass dies zwar die grössere Hälfte der Empfindlichkeitsabnahme erklärt, dass aber daneben die von mir nachgewiesene, nach unten concav verlaufende thermische Krümmung des Balkens zur Erklärung des Phänomens herangezogen werden muss.

Hätte Hr. Felgentraeger damit seine Bemerkungen abgeschlossen, so würde man ihm nur Dank sagen für seine Erklärung. Seine weiteren Einwendungen aber beruhen auf irriger Auffassung einiger meiner Versuchsergebnisse. Die sechs Versuchsreihen im dritten Abschnitt meiner Abhandlung beweisen zwar selbstverständlich die thermische Krümmung in dem postulierten Sinne zunächst nur für den Temperaturbereich $12-75^{\circ}$. Dass aber der Sinn der Krümmung auch in dem Temperaturintervall $5-12^{\circ}$ derselbe ist wie in dem Intervall $12-75^{\circ}$, zeigt Versuchsreihe I auf p. 34, welche mit einer Anfangstemperatur von -2° beginnt. Die Unregelmässigkeiten, welche die genannten Versuchsreihen in den Intervallen $35-45^{\circ}$ bez. $40-50^{\circ}$ enthalten, beweisen nur, dass die thermische Krümmung nicht proportional der Temperatur erfolgte; die thermische Krümmung selbst aber wird durch dieselben nicht derartig berührt, dass sie einen dem postulierten entgegengesetzten Sinn angenommen hätte. In meiner Abhandlung hat gerade dieser Punkt die eingehendste Erörterung gefunden, worauf ich hiermit verweise. Ferner habe ich nicht gesagt, dass aus meinen Beobachtungen quantitativ nichts gefolgert werden könne, sondern: „dass über die wahrscheinliche Grösse der thermischen Krümmung von vornherein durch Rechnung nichts Bestimmtes auszusagen war, da die Rechnung in diesem Falle auf die un-

erwiesene Voraussetzung einer proportional der Temperatur verlaufenden Krümmung gegründet werden musste“. Endlich würde Hr. Felgentraeger es wohl nicht „auffallend“ gefunden haben, dass der Waagebalken durch öfteres Erwärmen auf 75° die Fähigkeit, sich thermisch zu krümmen, fast vollständig verloren hatte, wenn er gewusst hätte, dass solche Erwärmungen auf 75° monatelang täglich vorgenommen wurden und dass sich der Balken alles in allem viele Tage lang auf 75° befand.

Mayen b. Coblenz, im Juni 1901.

(Eingegangen 24. Juni 1901.)

ratur
dlich
nden
75°
ver-
ngen
das
fand.

